



PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

1901/03 - 04/05

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1902-1903

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1903

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1903

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANDVAL
1881-1882	DE LAGRANDVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANDVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÈGNE	BOULOUCH
1897-1898	BOULOUCH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE
1901-1902	BARTHE	CARLES
1902-1903	CARLES	CARMIGNAC-DESCOMBES

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIETÉ

Pendant l'année 1902-1903.

COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1902-1903.

MM. CARLES, *Président.*
CARMIGNAC-DESCOMBES, *Vice-Président.*
VÈZES, *Secrétaire général.*
RICHARD, HUGOT, *Secrétaires adjoints.*
PRÉVOST, *Archiviste.*
DE SAINT-MARTIN, *Archiviste adjoint.*
CHEVALLIER, *Trésorier.*
SARRAN, FIGUIER, ✻, PÉREZ, ✻, BAYSSELLANCE, O. ✻, RENOUS, DE LAGRANDVAL, ✻, BOULOUCH, LESPIAULT, O. ✻. STROHL, ✻, BLAREZ, DROGUET, ✻, *Membres du Conseil.*

MEMBRES TITULAIRES (1).

MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
*ASTOR, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
AULNAY (D'), propriétaire à Mérignac.
AVRIL, ✻, ingénieur de la Compagnie du Gaz.
BARBARIN, professeur au Lycée.
BARCKHAUSEN, O. ✻, professeur à la Faculté de Droit.
BARTHE, professeur à la Faculté de Médecine.
BAUDEUF (Mme), professeur au Lycée de jeunes filles.
BAYSSELLANCE, O. ✻, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. BERGONIÉ, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.
BOULOUCH, professeur au Lycée.
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.
CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.
CARMIGNAC-DESCOMBES, ✻, ingénieur, percepteur à Bordeaux.
CAUBET, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
CHADU, professeur au Lycée.
CHAINE, préparateur à la Faculté des Sciences.
*CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.
CHAVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.
CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.
CHEVALLIER, préparateur à la Faculté des Sciences.
CHIPART, ingénieur des Mines.
COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.
COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.
DENIGÈS, professeur à la Faculté de Médecine.
DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.
DOUBLET, astronome à l'Observatoire.
DROGUET, ✻, directeur des postes et télégraphes en retraite.
DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.
DUHEM, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.
DUPOUY, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.
DURÈGNE, ingénieur des Télégraphes.
ELLIE, ingénieur civil.
FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.
FÉRAUD, professeur à la Faculté des Sciences.
FIGUIER, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
GADEN, négociant.
GARD, chef des travaux à la Faculté des Sciences.
GAULNE (DE), propriétaire.
*GAYON, O. ✻, correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.
GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.
GOUTTES, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.
GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.
GRUVEL, professeur à la Faculté des Sciences.
HADAMARD, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
HAUTREUX, ✻, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.
HUGOT, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.
JOLYET, professeur à la Faculté de Médecine.
JOUET, propriétaire.
JOUGUET, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.
KOWALSKI, professeur de Mathématiques.
KUNSTLER, professeur à la Faculté des Sciences.
LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
LABORDE, sous-directeur de la Station agronomique.
LACROIX, professeur de Mathématiques en retraite.

MM. LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.
LAGRANDVAL (DE), ✻, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.
LANDE, O. ✻, maire de Bordeaux, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.
LASSERRE, chimiste des Douanes.
LENOBLE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
*LESPIAULT, O. ✻, doyen honoraire de la Faculté des Sciences.
LOISELEUR, professeur au Lycée.
MANVILLE, préparateur à la Faculté des Sciences.
MARCHIS, professeur à la Faculté des Sciences.
*MICÉ, O. ✻, recteur honoraire.
MONNET, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.
MOREAU, ingénieur agronome.
MORISOT, préparateur à la Faculté des Sciences.
MOULINE, préparateur à la Faculté des Sciences.
NABIAS (DE), doyen de la Faculté de Médecine.
PACHON, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.
PALMADE, professeur au Lycée de Montpellier.
PÉLABON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PÉREZ, ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences.
PÉREZ (CH.), professeur à la Faculté des Sciences.
PICART, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PIETTRE, professeur au Lycée de Cahors.
PIONCHON, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
PITARD, maître des conférences à Tours.
PRÉVOST, ingénieur civil des Mines.
RAYET (G.), O. ✻, correspondant de l'Institut, directeur de l'Observatoire de Bordeaux.
RENOUS, ingénieur civil.
RICHARD, agrégé de l'Université, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.
RIVIÈRE (PAUL), docteur-médecin.
ROCH, chimiste.
ROCHOUX, industriel.
RODBERG, ingénieur-directeur de la Compagnie du Gaz.
RODIER, professeur au Lycée.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SAINT-MARTIN (DE), propriétaire.
SANSON, professeur au Lycée.
SARRAN, professeur au Lycée.
SAUVAGEAU, professeur à la Faculté des Sciences.
SAUREL, professeur au Collège de New-York (city).
SOULARD, pharmacien des Hôpitaux.
STROHL, ✻, ingénieur en chef du service maritime.
*TANNERY (P.), O. ✻, ingénieur des Manufactures de l'État, à Paris.
VALLANDÉ (DE), docteur-médecin au Porge (Gironde).
VÈNE, ingénieur civil.
VÈZES, professeur à la Faculté des Sciences.
VIGOUROUX, professeur à la Faculté des Sciences.
WINTREBERT (l'abbé), docteur ès sciences.

MEMBRES HONORAIRES

MM. DARBOUX (G.), C. ✻, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Paris.

DE TILLY, major d'Artillerie, directeur de l'Arsenal d'Anvers.

FORTY (Angelo), ancien professeur de Mathématiques au Lycée Royal de Pise.

FRENET, ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon, à Périgueux.

KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université impériale de Kazan (Russie).

LINDER, O. ✻, inspecteur général des Mines, à Paris.

ROUX, ✻, sous-directeur de l'Institut Pasteur, à Paris.

RUBINI (R.), professeur à l'Université Royale de Naples.

VOLTERRA, membre l'Université royale de Rome.

MEMBRES CORRESPONDANTS

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.

ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan.

ARIÈS, capitaine du Génie.

CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.

DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.

ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.

ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.

GAUTHIER-VILLARS, ✻, libraire-éditeur, à Paris.

GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Université de Coïmbre.

GRAINDORGE, professeur à l'École des Mines, à Liège.

GUIMARAÈS, membre de l'Académie de Lisbonne.

GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.

HAILLECOURT, inspecteur d'Académie en retraite, à Périgueux.

HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.

LAISANT, ✻, ancien officier du Génie, député de la Loire-Inférieure.

MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).

PEAUCELLIER, O. ✻, général du génie.

PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).

PONSOT (Mme), propriétaire aux Annereaux, près Libourne.

ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Científica.*

TRÉVISAN DE SAINT-LÉON (comte DE), à Milan.

WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.

ZAWODNY (Dr), à Vienne.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Séance du 20 novembre 1902.

PRÉSIDENCE DE M. BARTHE

Sur la proposition de M. Barthe, président, la Société décide de prier son secrétaire général, M. Gayon, de la représenter aux cérémonies de l'inauguration du « Médaillon Brunel » au collège d'Abbeville.

Le scrutin pour le renouvellement du Bureau de la Société pour l'année 1902-1903 donne les résultats suivants.

Président....................	M. CARLES
Vice-Président................	M. CARMIGNAC-DESCOMBES
Secrétaire général............	M. VÈZES
Archiviste...................	M. PRÉVOST
Archiviste adjoint............	M. DE SAINT-MARTIN
Trésorier....................	M. CHEVALLIER
Secrétaires adjoints..........	MM. HUGOT et RICHARD

Le scrutin, pour l'élection des membres du Conseil renouvelables en 1902, fournit les résultats suivants.

Sont élus : MM. Lespiault, Sarran, Droguet, Strohl.

En conséquence, le Conseil est composé comme suit :

Conseil d'administration (1902-1903) :

1re SÉRIE Renouvelable en 1903	2me SÉRIE Renouvelable en 1904	3me SÉRIE Renouvelable en 1905
MM. MILLARDET.	MM. BLAREZ.	MM. LESPIAULT.
PÉREZ.	DE LAGRANDVAL.	SARRAN.
FIGUIER.	BOULOUCH.	DROGUET.
RENOUS.	BAYSSELLANCE.	STROHL.

Sont alors déposés sur le bureau les Mémoires suivants, pour lesquels l'impression est demandée :

Sur la distillation de la Gemme;

Par M. VÈZES.

Rapporteurs élus : MM. Duhem et Barbarin.

Sur la répartition des pluies dans le département de la Gironde;

Par M. RAYET.

Rapporteurs élus : MM. Boulouch et Gouttes.

Expériences sur l'arc électrique coloré. Présentation de la lampe Bremer;

Par H. CHEVALLIER.

M. Chevallier présente à la Société des arcs électriques colorés obtenus avec des charbons fortement imprégnés de sels de chaux et de soude apportés de Nuremberg.

Leur pouvoir éclairant est considérable.

Un modèle schématique de lampe Bremer avec soufflage magnétique montre combien cet arc est *volumineux*.

L'*éclat* de l'arc coloré est relativement faible et il résulte d'expériences faites au Laboratoire d'électricité qu'il ne semble pas convenir pour des projections lumineuses.

Sur le dimorphisme des spermatozoïdes;

Par M. GRUVEL.

Cette communication fera l'objet d'un Mémoire qui sera publié ultérieurement.

Séance du 4 décembre 1902.

PRÉSIDENCE DE MM. BARTHE ET CARLES

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Vèzes, qui a pour titre : « Sur la distillation de la Gemme. »

Rapporteurs : MM. Barbarin et Duhem.

Même décision au sujet du Mémoire de M. Rayet, qui a pour titre : « Recherches sur la répartition moyenne des pluies dans le département de la Gironde (1892-1902). »

Rapporteurs : MM. Boulouch et Gouttes.

Sur quelques «Scutellidæ» des terrains tertiaires de la Gironde et du Sud-Ouest.

M. E. Fallot adresse à la Société un mémoire sur quelques *Scutellidæ* des terrains tertiaires de la Gironde et du Sud-Ouest.

L'auteur passe en revue les formes de *Scutella* et d'*Amphiope* que l'on rencontre dans le Tongrien, dans l'Aquitanien et dans le Miocène inférieur de cette région et il insiste tout particulièrement sur les espèces mal connues de l'Aquitanien qu'il décrit : *Scutella Bonali,* Tourn. (type). *Sc. Bonali* var. *gornacensis,* E. Fall. et *Amphiope ovalifora* (Des Moul.), E. Fall.

Rapporteurs élus : MM. Perez et Sauvageau.

Sur la demande de M. Bayssellance, la Société charge MM. Bergonié, Boulouch et Chevallier de vouloir bien étudier la question suivante : « Y a-t-il lieu de préférer un écran plan à un écran courbe pour les projections lumineuses? »

Remarques préliminaires sur le Chlamyphore tronqué (*Chlamyphorus truncatus*, Harl.) (1);

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE

Le Chlamyphore tronqué (*Chlamyphorus truncatus,* Harl.), vulgairement appelé *taupe cuirassée, tatou à manteau du Chili,* est un des plus petits représentants de la famille des Dasypés. C'est un animal très rare qui fut découvert, en 1824, dans les environs de Mendoza, dans le Chili, à l'est de la chaîne de la Cordillère des Andes; il est rapporté que cette découverte frappa d'étonnement les habitants de ce pays qui ne se doutaient pas de l'existence de cet organisme. Pendant longtemps on ne connut que l'échantillon conservé au Muséum d'histoire naturelle de Philadelphie, qui y fut déposé par M. W. Colesberry, le 18 décembre 1824; c'est de cet échantillon que se servit Harlan pour donner la première description de ce petit Édenté. Les viscères et la plus grande partie du squelette de ce sujet ayant été enlevés, il fut donc impossible à cet auteur d'en faire une étude complète; il dut se borner aux caractères extérieurs et à l'ostéologie de la tête. Plus tard, le musée de Londres acquit un nouvel individu; enfin, dans la seconde moitié du siècle dernier, on put capturer quelques sujets qui permirent de continuer l'étude commencée par Harlan. Nous avons eu le bonheur de pouvoir nous procurer, par un voyageur venant de la République Argentine, quelques représentants de cette très remarquable espèce; nous avons pu ainsi étudier certains points de l'anatomie de cet être, qui n'étaient point encore connus. Dans cette première note, nous nous bornerons à reprendre la description des caractères extérieurs en insistant sur quelques-uns d'entre eux qui avaient été ou omis ou mal décrits par les auteurs.

Le Chlamyphore tronqué, à l'âge adulte, a une longueur d'environ 13 à 14 centimètres; la queue mesure 3 centimètres et demi à 4 centimètres.

(1) Nous adoptons le nom de *Chlamyphorus* au lieu de *Chlamydophorus*, bien que celui-ci soit plus répandu dans la littérature scientifique, parce que ce terme s'accorde mieux que l'autre avec l'étymologie, et que, d'autre part, il a pour lui la priorité; Harlan, en effet, qui le premier décrivit ce petit Mammifère, lui donna le nom de *Chlamyphorus truncatus*.

Dorsalement, sur toute sa longueur, l'animal est recouvert par une carapace cornée; postérieurement, cette cuirasse présente une troncature bien curieuse, située dans un plan perpendiculaire à l'axe du corps, et qui fait que celui-ci est comme tronqué (d'où le nom spécifique donné à l'espèce). Cette carapace présente trois parties bien différentes : la première qui s'étend sur la tête et qui ne dépasse pas en arrière le niveau des yeux; la deuxième qui recouvre la nuque, le cou et le dos et qui va du niveau des yeux à l'extrémité postérieure du corps, et la troisième qui recouvre seulement la partie tronquée. Au niveau de la première partie, celle qui s'étend par conséquent sur la partie antérieure de la tête, la carapace est soudée au corps. Au niveau de la deuxième, au contraire, la cuirasse est reliée aux téguments uniquement par une membrane mince verticale, renforcée de loin en loin par des cordons plus résistants, et qui vient se fixer tout le long de la colonne vertébrale; la carapace est donc bâillante sur les côtés et peut être soulevée; il est même à remarquer que la membrane d'union dont nous venons de parler peut faire défaut sur la nuque et le cou. La cuirasse est également libre sur les côtés, au niveau de la troisième région, mais, sur la ligne médiane, elle est intimement soudée à la colonne vertébrale au point de ne pas pouvoir en être séparée. La résistance et l'épaisseur de ce bouclier rappellent celles du parchemin, dans la partie moyenne; dans les deux autres régions, au contraire, l'épaisseur et la résistance sont beaucoup plus considérables.

La carapace du Chlamyphore est formée d'écailles dont la forme et la disposition varient suivant les régions.

Les écailles de la région antérieure, qui ne commence qu'à un centimètre environ de l'extrémité du museau, en formant un relief très marqué, sont irrégulières et intimement soudées entre elles. Les écailles antérieures sont petites et disposées sans ordre, les postérieures forment deux rangées courbes à concavité antérieure. Les plaques de la dernière rangée présentent, en avant, une verrucosité très marquée; l'ensemble de ces verrucosités constitue un bourrelet frontal saillant courbe, à concavité antérieure et à direction transversale.

Les plaques de la région moyenne sont rectangulaires et disposées par séries transversales. Les plaques d'une même série sont intimement soudées entre elles, tandis qu'au contraire les différentes séries sont réunies les unes aux autres par une membrane, de sorte qu'elles présentent une certaine mobilité permettant à l'animal de se rouler

en boule. On compte 24 bandes transversales renfermant de 14 à 24 plaques.

La troisième région est formée d'écailles rectangulaires ou rhomboïdales intimement soudées entre elles; ces plaques sont disposées en cinq ou six rangées semi-circulaires, concentriques autour d'une échancrure dans laquelle vient s'insérer la queue.

Toute la partie dorsale de la carapace est nue, c'est-à-dire dépourvue de poils ou de soies, sauf au niveau de la limite des deuxième et troisième régions. Le bord libre de la carapace, sur toute sa longueur, dans la deuxième région, est garni de poils longs et soyeux, bien qu'un peu plus raides que ceux portés par les téguments. Les bords libres de la troisième région présentent également des poils, mais, ici, localisés par petites touffes grêles seulement au niveau des articulations des plaques. Sur la face dorsale de cette dernière partie se rencontre une disposition toute particulière; des soies rigides sont implantées dans les deux premiers sillons, formant ainsi deux couronnes semi-circulaires concentriques. La couronne postérieure se continue en arrière par des rangées de soies qui sont insérées dans les sillons radiaires qui séparent les plaques de la troisième série; toutes ces rangées radiaires ne sont pas de même dimension, les plus grandes sont les plus latérales.

Tout le corps de l'animal, la partie située au-dessous de la carapace comme celle qui est libre, est recouvert de poils fins et soyeux, dont la longueur peut varier suivant les régions et qui rappellent ceux de la Taupe par leur douceur; seuls, la queue, la plante des pieds et le museau sont dénudés.

La tête est conique, large en arrière, acuminée en avant, aplatie en dessus et à nez légèrement retroussé; le museau paraît disposé pour fouir (1). Le nez est dur, résistant et porte deux petites narines arrondies, dirigées en bas et en avant et pouvant être fermées chacune par une sorte de petite saillie cutanée. Les yeux sont très petits et cachés par des poils, à tel point qu'on a cru longtemps cet animal aveugle d'où le nom de *pichiciego* (petit animal aveugle), sous lequel le désignent les habitants de la province de Mendoza. Les oreilles sont dépourvues de pavillon; le conduit auditif externe est étroit, recouvert

(1) Le Chlamyphore tronqué vit, en effet, sous terre, dans des terriers qu'il se creuse et dont il semble ne sortir que la nuit.

par des poils et circonscrit par un repli de la peau. La bouche est petite, à lèvres dures et saillantes; la langue est conique, longue et papilleuse. Il n'y a ni incisives, ni canines; chaque demi-mâchoire possède huit molaires, très rapprochées les unes des autres, soit en tout 32 dents; la formule dentaire est donc $\frac{0}{0}$ *i*, $\frac{0}{0}$ *c*, $\frac{8}{8}$ *m*. Ces dents sont cylindriques, sans racine et creusées à leur extrémité inférieure en une cavité en forme de cône; elles sont d'autant plus développées qu'elles sont situées plus en arrière, jusqu'à la quatrième qui est la plus grande; à partir de cette dent leur dimension diminue progressivement jusqu'à la dernière. La couronne des deux premières molaires de chaque demi-mâchoire est pointue; les six autres dents ont une couronne aplatie. Les dents sont implantées de façon que les supérieures se dirigent en avant et en bas et les inférieures en avant et en haut de telle sorte qu'elles forment un angle les unes avec les autres.

Le cou est raccourci et peu mobile.

Le corps est plus large en arrière qu'en avant. Les membres sont courts, puissants et munis de cinq doigts, aussi bien en avant qu'en arrière. Les membres postérieurs sont un peu plus longs que les membres antérieurs; en arrière, les pieds sont longs et étroits, la plante est arquée, le talon très saillant et portant sur le sol pendant la marche. Les doigts des membres postérieurs sont libres; ceux des membres antérieurs sont plus ou moins unis entre eux; en avant, c'est le deuxième doigt qui est le plus long; en arrière, c'est le troisième. Les faces supérieures des régions métacarpienne, métatarsienne et des doigts sont recouvertes par des plaquettes écailleuses imbriquées, elles présentent aussi quelques soies très rigides, plus abondantes en avant qu'en arrière, qui font saillie en dessous des écailles. Les membres antérieurs, disposés pour fouir, sont plus robustes que les membres postérieurs et armés de griffes beaucoup plus fortes et beaucoup plus résistantes qu'en arrière. Les griffes antérieures sont comprimées latéralement, crochues, tranchantes et fort solides; elles peuvent s'appliquer les unes contre les autres de façon à constituer un appareil fouisseur très puissant; la griffe extérieure est la plus forte et la plus courte; la longueur des griffes augmente progressivement jusqu'à la troisième, puis diminue jusqu'à la cinquième qui est la plus faible, et dont la forme rappelle celle des membres postérieurs. Les griffes postérieures sont minces, comprimées de haut en bas, élastiques, légèrement incurvées en dessous; la cinquième est plate comme un ongle.

La queue prend naissance sur le bord inférieur de la troisième région de la carapace, dans une échancrure; elle se recourbe en avant et s'applique plus ou moins sur le ventre; elle est terminée par une sorte de spatule aplatie; elle est rectangulaire, plus épaisse à son origine qu'à son extrémité et recouverte de plaques écailleuses de forme irrégulière.

Sur le mode de fixation de quelques Coronulidés sur la peau des Baleines;

Par A. GRUVEL

Parmi les Coronulidés qui se fixent sur la peau des grands Cétacés et en particulier des Baleines, les uns s'enfoncent dans l'intérieur des tissus, les autres, tout en restant à la surface, sont peu à peu débordés soit à l'intérieur, soit extérieurement, par la prolifération considérable de l'épiderme, à leur contact.

D'après les expériences de Marlotte, les *Tubicinella* s'enfonceraient dans la peau en la digérant peu à peu à l'aide d'éléments peptonisants particuliers.

Pour les *Coronules*, l'épiderme se développe beaucoup et s'enfonce au fur et à mesure de l'accroissement de la coquille dans les larges canaux latéraux placés entre la paroi externe et la paroi interne. Quant au genre *Cryptolepas*, encore très peu connu, on peut, en somme, le considérer comme une Coronule dans laquelle la paroi externe aurait disparu. Dans ces conditions, les canaux sont transformés en simples sillons et l'épiderme, en proliférant, fait adhérer l'animal à son hôte d'une façon extrêmement résistante.

L'étude approfondie de cette question sera publiée incessamment dans les *Nouvelles Archives du Muséum* et la *Fauna Chilensis* de L. Plate.

Séance du 18 décembre 1902.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

Le vote sur la candidature de M. d'Aulnay, ancien officier de marine, présenté par MM. de Saint-Martin et de Lagrandval, et sur

celle de M. Ch. Pérez, présenté par MM. Vèzes et Duhem, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Fallot, qui a pour titre : « Sur quelques *Scutellidæ* des terrains tertiaires de la Gironde et du Sud-Ouest. »

Rapporteurs : MM. Pérez et Sauvageau.

M. Marchis demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Sur le déplacement du zéro dans les thermomètres.

Rapporteurs élus : MM. Duhem et Boulouch.

Myologie de la région sus-hyoïdienne de la Girafe (*Camelopardalis giraffa*, Gm.);

Par M. J. CHAINE.

La région sus-hyoïdienne de la Girafe (*Camelopardalis giraffa*, Gm.), au point de vue musculaire, rappelle beaucoup celle des autres Artiodactyles que j'ai précédemment étudiés[1].

Digastrique. — Le digastrique est relativement moins puissant que ne le sont les autres muscles de cette région. Il est formé par deux ventres, mais le tendon qui réunit ces deux masses musculaires est mi-charnu, mi-tendineux; c'est ce qu'a d'ailleurs signalé Lavocat dans un important travail sur la musculature de la Girafe[2], le dernier qui fut écrit sur cette question; mais ce que n'a pas vu cet auteur, c'est que les deux muscles digastriques sont réunis l'un à l'autre par

(1) J. Chaine, Anatomie comparée de certains muscles sus-hyoïdiens. Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1900.

(2) Lavocat, Nouvelles Recherches sur les muscles de la Girafe (*Mémoires de l'Acad. de Toulouse*, 7e série, tome X, 1878).

une nappe musculaire; il a même écrit : « la bande musculaire qui, chez le Bœuf, unit un digastrique à l'opposé n'existe pas. »

Le ventre antérieur, de beaucoup le plus volumineux, s'insère par des fibres charnues sur la face interne du tiers moyen du maxillaire inférieur. Le ventre postérieur est peu développé, très court et se fixe par des fibres charnues et tendineuses sur le sommet de l'apophyse mastoïde; sur la face externe de ce ventre, les fibres tendineuses se réunissent en une sorte de bandelette qui se prolonge jusqu'au niveau du tendon intermédiaire.

Le tendon médian, aplati transversalement, se poursuit assez loin sur l'un et l'autre ventre; de plus, une grande partie des fibres musculaires de ces deux parties du digastrique se continuent sur le tendon, de sorte que la coupe transversale de celui-ci n'est jamais entièrement tendineuse et qu'il n'y a pas, par suite, de limite nette entre les deux ventres.

Mylo-hyoïdien. — Le mylo-hyoïdien s'étend depuis la symphyse du menton jusqu'au corps de l'hyoïde où il s'insère par des fibres charnues; cette formation cesse d'être musculaire à trois ou quatre travers de doigt environ de la symphyse et se continue en avant, dans cette région, par une aponévrose très épaisse. Il existe un raphé médian peu net entre les deux mylo-hyoïdiens.

Comme chez le Taureau, le Mouton domestique, la Gazelle dorcas *Gazella dorcas*, Pall.) il existe ici une formation musculaire qui double ventralement le mylo-hyoïdien et qui présente des rapports remarquables avec le muscle digastrique; mais, tandis que chez le Taureau, cette lame musculaire est très peu large, chez la Girafe elle s'étend sur presque toute la région sus-hyoïdienne, se rapprochant ainsi de ce qui se présente chez la Gazelle dorcas. Le tendon intermédiaire de chaque muscle digastrique, après avoir atteint le milieu environ du ventre antérieur, s'épanouit en éventail sur le feuillet musculaire que je viens de signaler et qu'il contribue ainsi à former; ce feuillet se termine, le long de la ligne médiane, sur un raphé fibreux et latéralement sur la face interne du maxillaire inférieur, près du rebord alvéolaire, par l'intermédiaire d'une mince aponévrose. Les fibres du mylo-hyoïdien ont une direction différente de celle de la couche que nous venons de décrire; dans cette dernière elles se dirigent d'arrière en avant et de dedans en dehors, tandis qu'au contraire elles vont

d'avant en arrière et de dedans en dehors dans le mylo-hyoïdien; c'est justement cette direction différente des fibres qui fait distinguer les deux couches l'une de l'autre.

GÉNIO-HYOIDIEN. — Sur toute leur longueur, sauf vers leur tiers moyen, les deux génio-hyoïdiens sont intimement soudés entre eux. Ils s'insèrent en avant, au niveau de la symphyse du menton, sur la face interne du maxillaire inférieur par un tendon commun, large, plat et très épais, dont l'épaisseur peut atteindre jusqu'à un centimètre environ; ce tendon s'étend en arrière, sous l'aspect d'une aponévrose forte et nacrée, sur toute la moitié antérieure du muscle; en arrière, les génio-hyoïdiens se fixent par des fibres charnues sur l'appareil hyoïdien.

GÉNIO-GLOSSE. — Les deux génio-glosses sont unis entre eux sur toute leur longueur; ils sont également unis aux génio-hyoïdiens; cette disposition rappelle donc celle que j'ai précédemment décrite chez le Lama (*Auchenia glama,* Desm.). Les génio-glosses ne sont séparables des génio-hyoïdiens que dans leur partie postérieure.

Séance du 8 janvier 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Marchis qui a pour titre : « Sur le déplacement du zéro dans les thermomètres. »

Rapporteurs : MM. Boulouch et Duhem.

M. Gruvel demande l'impression d'un Mémoire ayant pour titre : « Sur le polymorphisme des spermatozoïdes. »

Rapporteurs élus : MM. Pérez et Chaine.

Sont élus membres titulaires de la Société :

M. d'Aulnay, présenté par MM. de Saint-Martin et de Lagrandval;

M. Ch. Pérez, présenté par MM. Vèzes et Duhem.

La Société décide de demander à MM. Gayon et Sauvageau de vouloir bien se charger de la rédaction d'une notice sur M. Millardet, M. Gayon étant chargé de la partie viticole, et M. Sauvageau de la partie botanique.

Cette notice paraîtra en tête du volume dédié à M. Millardet.

Note sur le stylo-hyoïdien de la Gazelle dorcas (*Gazella dorcas*, Pall.). — Considérations générales sur ce muscle;

Par J. CHAINE.

D'après un sujet que j'ai étudié (1), le *stylo-hyoïdien* de la Gazelle dorcas (*Gazella dorcas*, Pall.), présente des caractères particuliers qui le distinguent du stylo-hyoïdien des autres Ruminants. Chez ces êtres, ce muscle n'est ordinairement constitué que par un seul faisceau entièrement situé sur la face ventrale du *digastrique;* ici, au contraire, il est formé de deux parties charnues, distinctes l'une de l'autre sur toute leur étendue et situées de part et d'autre du muscle digastrique, la partie interne étant un peu plus développée que l'externe. Les insertions supérieures de ces faisceaux se font au moyen de fibres charnues; inférieurement, ils s'attachent par une mince aponévrose sur le corps de l'hyoïde.

Chez la Gazelle dorcas, le stylo-hyoïdien constitue donc une très longue boutonnière pour le digastrique, boutonnière qui s'étend depuis le crâne jusqu'à l'appareil hyoïdien.

Je n'ai pas à rechercher ici quelle peut être la signification morphologique de cette constitution; c'est ce que je me propose de faire dans un prochain travail; mais, déjà, je puis faire remarquer que c'est là une des modalités d'aspect que peut offrir ce muscle.

Les différents aspects que présente le stylo-hyoïdien chez les Mammifères peuvent être rangés en trois groupes. Dans le premier

(1) La constitution du stylo-hyoïdien que je décris ici, étant très différente de celle qui existe chez des êtres très voisins, il est regrettable que, faute de matériaux, je n'aie pu vérifier cette disposition sur un autre individu, mais la parfaite concordance qui existait entre les deux côtés m'ont engagé à ne point considérer cet état comme anormal; du reste, serait-il une exception qu'il n'enlève rien à la conclusion de cette note.

groupe entrerait le cas que je viens de décrire, qui se présente aussi chez le Lapin; chez ce Rongeur, le stylo-hyoïdien, en effet, est divisé en deux faisceaux qui ont été appelés *stylo-hyoïdien major* et *stylo-hyoïdien minor*. Le deuxième groupe comprendrait les stylo-hyoïdiens constitués par une seule masse musculaire indivise dans leur partie supérieure, mais dont la région inférieure, voisine de l'appareil hyoïdien, est séparée en deux faisceaux soit musculaires, soit tendineux; dans la boutonnière formée par ces deux faisceaux s'engage le muscle digastrique (Homme, Cheval, Singes, etc.). Enfin le troisième groupe renfermerait les stylo-hyoïdiens absolument indivis sur toute leur longueur et entièrement situés sur la face ventrale du digastrique (Chien, Chat, Ruminants en général, etc.).

Séance du 22 janvier 1903.

PRÉSIDENCE DE M. DROGUET

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Gruvel, qui a pour titre : « Du polymorphisme des spermatozoïdes. »

Rapporteurs : MM. Pérez et Chaine.

Le vote sur la candidature de M. Mouline, préparateur au laboratoire des résines, présenté par MM. Labatut et Vèzes, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Du dimorphisme chez les Cécidomyides;

Par J. KUNSTLER et J. CHAINE

Ce n'est que rarement que l'on a observé des cas de dimorphisme chez les Diptères, qui se présentent tantôt chez un sexe, tantôt chez l'autre et quelquefois chez les deux à la fois.

Le *Kiefferia musæ*, genre nouveau de Cécidomyide que nous avons dédié à l'abbé Kieffer, augmente la série des cas observés, en nous offrant un bon exemple de dimorphisme.

L'être anormal diffère très peu du type ordinaire, si ce n'est par l'atrophie des ailes.

Il y a cependant à noter que la tête est plus grosse, plus large et surtout plus arrondie, que l'abdomen est plus volumineux et plus renflé, principalement dans sa partie moyenne. Les ailes sont de simples miniatures qui ont toutefois une forme assez semblable à celle de l'individu normal; la distribution des nervures est sensiblement modifiée. Les ailes ne s'étendent qu'à la moitié de la longueur de l'abdomen, tandis qu'ordinairement celui-ci est nettement dépassé. Elles ne se rejoignent pas sur la ligne médiane du dos, de telle sorte que la région abdominale est nue sur une vaste étendue. On y voit le fin revêtement pubescent ordinaire; les nervures, ainsi que le bord antérieur de l'aile, présentent leur série de longs poils.

Jusqu'ici on n'a signalé que deux cas de dimorphisme chez les Cécidomyides, portant tous deux sur les deux sexes et chez lesquels les deux formes, normale et anormale, ont été décrites (1). L'un a été décrit chez *Monardia van-der-Wulpi*, de Meij. par de Meijere, l'autre chez *Monardia dimorphagyna*, Rbs. par Rübsaamen. Certains individus ont les ailes et les balanciers très atrophiés et montrent certaines variations dans le développement des nervures. Chez les femelles, le phénomène peut être poussé bien plus loin que chez les mâles et leurs ailes être plus réduites et dépourvues de nervures. Il est à remarquer que les deux espèces qui présentent ces phénomènes de dimorphisme font partie de la sous-famille des Lestrémines de Kieffer dont le *Kiefferia musæ* est proche voisin, à tel point que nous avons dû admettre que c'était là une véritable forme de passage entre cette sous-famille et celle des Hétéropézines.

Observations sur le développement phylogénique du digastrique;

Par J. CHAINE.

La conformation spéciale du digastrique de l'Homme et des Mammifères supérieurs a beaucoup excité l'attention des anatomistes,

(1) Nous rappellerons aussi le cas décrit par l'abbé Kieffer en 1898. Il s'agissait d'une Cécidomyie aptère chez laquelle les deux ailes étaient remplacées par un appendice opaque, charnu et rouge comme le thorax que l'on pouvait aussi, à cause de son insertion, considérer comme tenant lieu de balancier, dont il n'y avait pas de vestiges. Le mâle de cette espèce est demeuré inconnu à l'abbé Kieffer.

l'hypothèse sur l'origine phylogénique de ce muscle, généralement admise aujourd'hui et que l'on retrouve dans tous les traités, est celle du professeur Gegenbaur.

D'après cet auteur, l'évolution phylogénique du digastrique serait la suivante : le digastrique se formerait par la fusion de deux muscles primitivement distincts, l'un postérieur (futur ventre postérieur) étendu de la face latérale et de la base du crâne à l'angle postérieur de la mandibule et que l'on retrouve parfaitement constitué chez les Oiseaux, les Reptiles et les Batraciens (1), l'autre antérieur (futur ventre antérieur) ayant une direction primitivement transversale. Dans un premier stade de cette évolution, le futur ventre antérieur prendrait une direction longitudinale; dans une deuxième période, ce faisceau ainsi que le futur ventre postérieur viendraient, l'un et l'autre, s'insérer sur l'os hyoïde; enfin, ces insertions hyoïdiennes subiraient ensuite un processus de régression et les deux muscles, originellement distincts, se fusionneraient en se réunissant par un tendon intermédiaire.

Il faut reconnaître que cette évolution présente une complexité que l'on ne rencontre guère en anatomie; d'autre part, les auteurs reconnaissent que ni l'anatomie comparée ni les anomalies musculaires du digastrique, chez l'Homme ou les Mammifères, ne viennent attester une telle manière de voir. C'est à peine si l'on a pu invoquer en faveur de cette thèse l'insertion de quelques fibres de l'un ou de l'autre ventre sur l'appareil hyoïdien, le renforcement de l'un ou de l'autre ventre par un faisceau surnuméraire provenant de l'angle du maxillaire inférieur, ou l'insertion du ventre postérieur sur l'angle du maxillaire (2).

Dès 1900, j'ai émis une autre hypothèse sur l'évolution phylogénique du muscle digastrique : ce muscle tirerait son origine, par clivage longitudinal, d'une masse embryonnaire primitive qui

(1) Récemment, j'ai démontré que chez certains Reptiles et chez les Batraciens le muscle dont il est ici question prenait aussi ses insertions sur les apophyses épineuses des premières vertèbres et que par conséquent ce dernier faisceau ne constituait pas un muscle particulier comme l'avaient écrit certains auteurs.

(2) Ce dernier cas, comme le fait d'ailleurs très justement remarquer le professeur Testut, est la représentation d'une disposition existant normalement chez les Carnassiers. J'ajouterai que cette disposition correspond non pas au ventre postérieur seul, mais au digastrique tout entier; je n'ai pas à revenir ici sur les faits fournis par l'anatomie comparée qui m'ont amené à cette conclusion et sur lesquels je me suis, précédemment, longuement étendu. Cet état qui, à première vue, semble être une preuve en faveur de l'hypothèse que je viens d'exposer, ne peut donc pas être invoqué dans ce but.

donnerait en dedans le muscle génio-hyoïdien et en dehors le muscle digastrique. Cette manière de voir est corroborée par de nombreux faits fournis tant par l'anatomie comparée que par l'embryogénie; dans cette courte note je ne puis pas insister sur tous ces faits, je me contenterai seulement de rappeler les principaux, que j'ai d'ailleurs déjà étudiés autre part.

Chez les Reptiles inférieurs, il existe une masse musculaire indivise qui s'étend depuis la mandibule jusque sur les premières côtes et les premières vertèbres; *peu à peu*, chez les formes plus élevées, cette couche se clive longitudinalement de façon à constituer deux muscles distincts; tous les états intermédiaires existent entre les deux cas extrêmes. L'insertion postérieure de la partie externe, qui primitivement se fait sur les apophyses épineuses, se modifie *progressivement* de façon à devenir uniquement cranienne, semblable à celle du ventre postérieur du digastrique des Mammifères. Les rapports de ce faisceau externe de la masse embryonnaire primitive sont *identiques* à ceux du digastrique normal; il en est de même de l'insertion antérieure. Le tendon intermédiaire du digastrique normal trouverait son origine dans une des nombreuses intersections tendineuses que présente la masse musculaire primitive dont je viens de parler et que possède aussi le faisceau externe auquel elle donne naissance par clivage. Chez le Gavial du Gange, cette intersection tendineuse se transforme même en un tendon long, arrondi, en tout semblable au tendon médian du digastrique d'un Mammifère.

D'autre part, notre hypothèse de l'origine du digastrique explique certains faits particuliers qui existent normalement chez quelques Mammifères, ainsi que certaines anomalies musculaires qui ont été décrites chez l'Homme et que l'on ne savait encore à quoi rattacher. Par exemple, le remplacement d'un digastrique normal par un muscle sterno-maxillien chez des Édentés et des Cétacés; la présence d'intersections tendineuses dans le ventre postérieur du digastrique de l'Homme, etc., etc. Enfin, dernièrement Ancel (1), de Nancy, a publié une anomalie musculaire qui rappelle beaucoup, comme je l'ai montré (2), une disposition existant normalement chez certains Reptiles.

(1) P. Ancel, Documents recueillis à la salle de dissection de la Faculté de médecine de Nancy (*Bibliographie anatomique*, t. IX, 1901, p. 133-160).

(2) J. Chaine, Sur une anomalie du digastrique de l'Homme (*Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, juillet 1901).

Pour confirmer mon hypothèse, il restait à montrer ce que devenait, chez les Mammifères, le muscle qui, chez les Oiseaux, les Reptiles et les Batraciens, va des parties latérale et inférieure du crâne à la mandibule et que Gegenbaur considère comme l'origine phylogénique du digastrique. Il est, en effet, difficile d'admettre que, si ce muscle ne constitue pas une portion du digastrique, il disparaisse ainsi brusquement dès la base de la classe des Mammifères sans laisser, chez aucune espèce, quelque trace de son existence primitive. Une longue série d'observations, que je poursuis depuis déjà longtemps, m'ont permis de retrouver chez quelques Mammifères des vestiges de cette formation sous l'aspect d'un mince faisceau musculaire ou sous celui d'un tendon ou d'une aponévrose. Ces résultats viennent donc affirmer de nouveau l'opinion que j'ai émise.

C'est ainsi que le muscle abaisseur de la mandibule des Oiseaux, Reptiles et Batraciens serait représenté chez les Mammifères (Renard, Chien, Chat, Maki, etc.) par un grêle faisceau musculaire qui, entre autres noms, a reçu celui de muscle *mandibulo-auriculaire*. Ce faisceau se dirige de l'angle ou du bord postérieur de la mandibule à un point quelconque de la conque de l'oreille; il est situé sur la face interne de la parotide, entre cette glande et les parois craniennes; ce mandibulo-auriculaire ne peut pas être rattaché au groupe des moteurs superficiels de l'oreille qui dérivent du peaucier, et certains auteurs disent même ne pas savoir à quelle formation primitive ils peuvent le rattacher.

Le mandibulo-auriculaire des Mammifères et l'abaisseur de la mâchoire inférieure des autres Vertébrés ont la même innervation (facial), la même manière d'être générale, les mêmes rapports, la même insertion inférieure; les insertions supérieures seules sont différentes. Mais ici encore, il est probable, même certain, que les insertions craniennes du deuxième se sont progressivement modifiées de façon à se faire uniquement sur le pavillon de l'oreille, comme chez le premier; c'est ce qui découle d'ailleurs de la disposition particulière que présente le Tatou peba (*Dasypus peba,* Desm.). Chez cet Édenté, où déjà le digastrique est remplacé par un sterno-maxillien, il existe un muscle placé sur les parties latérales du crâne qui prend naissance sur l'angle du maxillaire, et qui de là se dirige de bas en haut, de manière à venir se fixer à la fois sur le crâne et le tube auditif, près du pavillon. Cette disposition constitue donc une intéres-

sante et importante forme de passage entre les deux muscles que je viens d'étudier.

Chez d'autres Mammifères, au lieu d'un muscle, il existe un tendon (ligament accessoire de l'articulation temporo-maxillaire) ou une formation aponévrotique qui va du sommet ou du bord postérieur de la mandibule au crâne. Ce tendon ou cette aponévrose représente encore, croyons-nous, dans ces cas, le muscle abaisseur de la mandibule des Vertébrés inférieurs. Les rapports et les insertions du muscle et du tendon sont semblables et de plus chez des Oiseaux, particulièrement les Passereaux, les Pigeons, etc., on voit ce muscle se transformer, par une évolution parallèle, en une formation tendineuse.

Bien d'autres faits sur lesquels je ne puis insister dans cette note, militent encore en faveur de l'hypothèse que j'ai émise sur l'origine phylogénique du digastrique; je me propose, d'ailleurs, de revenir sur cette étude dans un travail plus étendu que je termine en ce moment.

Séance du 5 février 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

La Société charge MM. Chaine et Richard de faire la table générale des matières contenues dans les publications de la Société, depuis sa fondation jusqu'en 1900. Sur la proposition de M. Vèzes, il est décidé que les noms des auteurs de la table figureront en tête du volume.

M. Mouline, présenté par MM. Vèzes et Labatut, est élu membre titulaire.

M. Duhem demande l'impression d'un mémoire qui a pour titre :

Stabilité et Viscosité.

Rapporteurs : MM. Barbarin et Chipart.

Contribution à l'étude des alliages de fer et de molybdène;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Ces alliages ont été peu étudiés jusqu'ici; toutefois MM. Carnot et Goutal (1) ont récemment isolé le composé Fe^3Mo^2, d'aciers au molybdène dont la teneur ne dépassait pas 5 p. 100 de ce dernier métal.

Nous nous sommes proposé de rechercher les composés susceptibles de prendre naissance au sein d'alliages synthétiques, à teneurs variables. A cet effet, nous réduisons, par la méthode aluminothermique, dans des creusets brasqués à la magnésie, des mélanges d'oxydes de fer et de molybdène. En faisant varier les proportions des substances réagissantes, nous formons des culots métalliques, généralement bien fondus et homogènes, parfois magnétiques et susceptibles d'être totalement exempts d'aluminium (2). Par des traitements appropriés, nous avons pu en isoler quatre corps.

I. *Fe^2Mo*. Retiré de trois culots différents, contenant respectivement 12 p. 100 de Mo, 23 p. 100 de Mo, 35 p. 100 de Mo. Après concassage grossier, on projette les fragments dans l'acide chlorhydrique étendu (à 5-10 p. 100 d'acide commercial) et l'on chauffe : ils sont vivement attaqués et subissent des pertes considérables en fer et négligeables en molybdène (ces dernières étant vraisemblablement la conséquence d'une oxydation inévitable en présence de l'air). Au bout de quelque temps, ils s'écrasent sous le pilon et abandonnent un résidu de petits grains métalliques, blanc grisâtre, que l'acide même plus concentré et bouillant n'altère plus sensiblement. Ces résidus, soumis à l'analyse, ont donné les chiffres suivants :

	Résidu du culot A					
	I. 12 0/0 de Mo	II. 23 0/0 de Mo	III. 35 0/0 de Mo			Calculé pour Fe^2Mo
			a	*b*		
Fer........	53,30 0/0	53,21 0/0	53,21 0/0	53,79 0/0	Fer........	53,84 0/0
Molybdène .	46,25	46,61	46,61	46,10	Molybdène .	46,16
	99,55	99,82	99,21	99,89		100,00

(1) Carnot et Goutal, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, année 1897, p. 215.

(2) Les culots qui retiennent de l'aluminium, ont une section blanche, lamellaire; ceux qui n'en renferment pas, se présentent en grains très fins et plus foncés.

II. *FeMo*. Abandonné par un culot à 47 p. 100 de molybdène. L'acide chlorhydrique, bouillant et plus concentré (25 p. 100 d'acide ordinaire), en détache une poudre métallique qui est soumise à une première analyse, puis à une seconde, après nouvelle attaque par le même agent.

	1re analyse	2e analyse		Calculé pour FeMo
	—	—		—
Fer........	37,35 0/0	36,52 0/0	Fer........	36,85 0/0
Molybdène .	62,13	62,80	Molybdène .	63,15
	99,48	99,32		100,00

III. *FeMo*^{2} (1). Résidu d'un culot à 75,5 p. 100 de molybdène. Deux réactifs permettent de l'isoler : d'abord l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, à l'aide duquel il est possible, bien que difficile, de séparer une poudre métallique, complètement insoluble dans ce liquide ; ensuite le chlorure cuivrique, qui détache plus facilement une substance de même nature tout en entraînant du molybdène, en même temps que du fer.

	Résidu abandonné par			
	I. L'ac. chlorhydrique.	II. Le chlorure cuivrique.		Calculé pour FeMo^2
	—	—		—
Fer........	23,21 0/0	22,10 0/0	Fer........	22,58 0/0
Molybdène .	76,46	78,07	Molybdène .	77,42
	99,67	100,17		100,00

IV. *FeMo*^{3}. Séparé d'un culot très riche en molybdène (77,80 p. 100). On le traite par le chlorure cuivrique, de façon à réduire son poids à peu près de moitié, et l'on obtient un résidu de première attaque que l'on soumet à l'analyse. Ce corps, abandonné une seconde fois à l'action énergique de cette liqueur, et pendant un temps suffisant pour qu'il perde encore plus des trois quarts de son poids, laisse un résidu de seconde attaque dont on détermine, de même, la composition.

	Résidu de 1re attaque	Résidu de 2e attaque		Calculé pour FeMo^3
	—	—		—
Fer........	6,86 0/0	6,71 0/0	Fer........	6,80 0/0
Molybdène .	93,12	92,45	Molybdène .	93,20
	99,98	99,16		100,00

(1) Steinacker, en 1861 (thèse de Göttingen), par réduction de Fe^2O^3, $4MoO^3$ dans l'hydrogène, au rouge, avait obtenu une poudre $FeMo^2$, faiblement magnétique, très difficilement soluble, dans HCl concentré et chaud, avec dégagement gazeux. Mais

Analyse. — Nous avons suivi la méthode de MM. Carnot et Goutal, au début; nous avons ensuite imaginé la suivante : attaquer par l'acide azotique, ce qui donne de l'azotate de fer et de l'acide molybdique, susceptible d'être absolument dissous; évaporer pour chasser l'excès de réactif et reprendre par l'eau; traiter ensuite par l'ammoniaque qui précipite le fer et dissout l'acide molybdique; filtrer. Dans la liqueur, doser le molybdène, à l'état de molybdate mercureux; dans le précipité, déterminer le fer. Mais avant, il est nécessaire de reprendre, par l'acide azotique, le dépôt d'hydrate ferrique et de le précipiter, une seconde fois, par l'ammoniaque. Sans cette précaution, l'hydrate ferrique retiendrait de 0,5 à 1,5 de molybdène.

Conclusions. — 1° Par voie aluminothermique, nous avons pu préparer un certain nombre d'alliages de fer et de molybdène absolument purs et exempts d'aluminium, capables, quelques-uns, d'influencer l'aiguille aimantée.

2° De ces alliages, nous avons isolé quatre corps répondant à des formules de composés définis.

3° Il n'existe pas de composé plus riche en fer, c'est-à-dire plus pauvre en molybdène que Fe^2Mo (contenant moins de 46,15 p. 100 de Mo), susceptible de se former au sein d'un excès de fer, dans nos conditions expérimentales [1].

4° Ces quatre corps présentent l'aspect métallique et sont insensibles à l'action de l'aiguille aimantée. Ils résistent à l'attaque de la plupart des acides, même concentrés et chauds; ils se dissolvent complètement dans l'acide azotique, l'eau régale et le chlorure cuivrique.

Séance du 19 février 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

Sont élus membres de la Commission des finances et d'impression : MM. Boulouch, Barbarin, Bayssellance, Pérez, de Lagrandval.

on peut estimer que ce résidu de réduction ne constituait qu'un simple mélange ne répondant à la formule $FeMo^2$ qu'en raison de la préexistence du fer et de molybdène, en ces mêmes proportions, dans la matière primitive.

(1) Le corps Fe^3Mo^2, trouvé par MM. Carnot et Goutal dans les fontes et les aciers, est encore plus pauvre en fer, mais il a pris naissance dans des milieux de nature tout autre.

M. Gayon demande l'impression d'un mémoire qui a pour titre :

Sur les Éthers du Vin.

Rapporteurs : MM. Blarez et Carles.

M. Künstler demande l'impression d'un mémoire qui a pour titre :

Le Mécanisme des Pontes anormales.

Rapporteurs : MM. de Nabias et Pérez.

Rapport sur les modifications pouvant être apportées à l'écran de l'Athénée;

Par M. BOULOUCH.

Messieurs,

Sur la demande de M. Bayssellance, ancien maire de Bordeaux, membre de la Société, vous avez nommé une commission composée de MM. Bergonié, Boulouch, Chevallier, et vous l'avez chargée d'examiner l'opportunité des modifications que quelques membres de la Société de Photographie désiraient voir apporter à l'écran de l'Athénée.

Votre Commission, à laquelle s'étaient adjoints M. Vèzes, secrétaire général de la Société, et M. Baysellance, a opéré concurremment avec M. Panajou, délégué par la Société de Photographie, et il est résulté, de cet examen en commun, un avis unanime que j'ai l'honneur de vous présenter.

La surface de l'écran de l'Athénée appartient à un cylindre vertical; sa largeur comptée sur la corde est de 5 m. 50, la flèche est de 0 m. 37, ce qui correspond à un rayon de 10 m. 40 pour la section droite du cylindre.

Sur cet écran nous avons fait projeter, entre autres dessins, un quadrillage qui nous a permis de comparer la mise au point dans les diverses régions de l'écran, et nous avons constaté une netteté suffisante sur toute la largeur; d'ailleurs, à l'aide d'un écran auxiliaire nous nous sommes assurés que la mise au point présentait une tolérance

d'une quarantaine de centimètres, c'est-à-dire supérieure à la flèche de la surface. Nous avons pu conclure de cette simple constatation qu'il ne pouvait y avoir aucun avantage à substituer un écran plan à une surface de courbure aussi faible, bien au contraire.

Nous devons ajouter que, sans faire état des raisons théoriques contestables que donne M. Trutat (1), spécialiste renommé en matière de projections, raisons qui conviendraient plutôt à un écran sphérique, il est bon de signaler que ce praticien regarde l'écran de l'Athénée de Bordeaux comme l'écran idéal; cette attestation a pratiquement quelque valeur.

Mais au cours de nos opérations nous avons été amenés à constater un inconvénient réellement grave : il résulte de l'obliquité énorme de l'axe de l'appareil de projection, par rapport à la normale au centre de l'écran; cette obliquité est telle que la mise au point simultanée au bas et en haut de l'écran est impossible; il faudrait modifier de plus de un mètre la position de l'une de ces parties pour obtenir une image partout satisfaisante.

Ce défaut tient à la position de la lanterne, placée beaucoup trop bas.

Pour améliorer les conditions de la projection, votre Commission et M. Panajou se sont ralliés à l'idée émise par M. Bergonié, du transport de la lanterne de projection dans la galerie supérieure; en dehors d'un isolement facile de l'opérateur, mis d'ailleurs nécessairement en relation électrique avec le conférencier, avantage déjà très appréciable, cette solution aurait pour effet de diminuer environ de moitié l'obliquité de l'axe tout en la produisant en sens inverse et de permettre ainsi une meilleure mise au point.

Ce transfert devrait être accompagné de la substitution à l'objectif actuel d'un objectif à foyer plus éloigné.

Comme conclusion, votre Commission vous propose d'émettre l'avis suivant :

1° Il n'y a pas lieu d'apporter de modifications à l'état actuel de l'écran de l'Athénée.

2° Il serait bon, d'autre part, que la lanterne de projection fût transportée dans la galerie supérieure, l'installation d'un objectif approprié, d'un isolement convenable de l'opérateur, et d'une com-

(1) TRUTAT, *Traité général des Projections*, t. I, p. 321.

munication téléphonique entre ce dernier et le conférencier étant inséparables de ce déplacement.

Les conclusions du rapport précédent sont adoptées. La Société décide, en outre, de publier ce rapport dans ses Procès-verbaux.

Contribution à l'étude des alliages de molybdène et de manganèse;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de molybdène et de manganèse ont été peu étudiés jusqu'ici. Au cours de recherches entreprises sur ce sujet, j'ai pu isoler quelques alliages de composition chimique bien déterminée et répondant à des formules simples.

$MoMn^6$ $MoMn^4$ $MoMn^3$.

Préparation. — Ces alliages s'obtiennent aisément, fondus avec excès de manganèse, en réduisant par l'aluminium en poudre un mélange des oxydes en proportions convenables. On les isole par un traitement à l'acide acétique étendu.

Le choix de l'oxyde n'est pas indifférent, car suivant qu'il est plus ou moins oxygéné, la réaction est plus ou moins énergique et violente. Au cours de ces expériences, seuls l'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4 et l'oxyde bleu de molybdène MoO^2 ont été employés et les plus grandes précautions ont été prises pour les avoir absolument purs. L'oxyde de molybdène était obtenu par calcination à l'abri de l'air du molybdate d'ammoniaque du commerce reconnu d'une pureté suffisante, et comme dans ces conditions il se forme toujours un peu d'acide molybdique, le produit de la calcination était chauffé dans l'hydrogène à 400°, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeur d'eau. Quant à l'oxyde de manganèse, il était purifié au laboratoire même et finalement fortement calciné de façon à donner exactement Mn^3O^4; enfin l'aluminium, première qualité des usines de Salindres, ne contenait que des traces de fer et de silicium.

Si l'on veut avoir des produits purs, il ne faut point non plus opérer la réaction dans des creusets de terre, car à la température élevée

à laquelle les parois intérieures se trouvent portées, l'aluminium les réduit et on retrouve dans les alliages jusqu'à 2 p. 100 de silicium; il faut employer des creusets en tôle, brasqués à la magnésie calcinée.

Les réactions qui donnent naissance aux métaux, molybdène et manganèse, sont les suivantes :

$$3Mn^3O^4 + 8Al = 4Al^2O^3 + 9Mn;$$
$$3Mo\ O^2 + 4Al = 2Al^2O^3 + 3Mo.$$

Si l'aluminium est en défaut, l'alliage obtenu ne contient pas d'aluminium, et l'on conçoit aisément qu'en employant des mélanges d'oxydes en proportions variables on puisse obtenir toute la gamme des alliages de molybdène et de manganèse; depuis le manganèse pur jusqu'au molybdène pur.

Le mélange des oxydes et de l'aluminium est introduit dans le creuset, et pour amorcer la réaction on pratique à la surface avec le fond d'un tube à essais une petite cavité que l'on remplit d'un mélange de bioxyde de manganèse (26gr) et d'aluminium en poudre fine (11gr); on plante dans ce mélange un bout de ruban de magnésium que l'on allume. La combustion se transmet du magnésium à l'amorce et de l'amorce à la masse totale, qui entre bientôt en fusion. On laisse refroidir lentement, et si la réaction a été bien conduite, on trouve au fond des creusets, sous une couche de scorie, un culot bien fondu et homogène d'un alliage de molybdène et de manganèse dont la composition est fonction de celle du mélange employé pour le préparer. Ces alliages sont cassants, de couleur blanc d'argent et peu altérables à l'air. C'est dans une série de ces alliages de richesse en molybdène allant de 0 à 50 p. 100 que nous avons isolé les alliages définis $MoMn^5$, $MoMn^4$, $MoMn^2$.

Si l'on essaie en effet l'action des acides sur ces culots, on constate qu'ils sont dissous par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, même étendus; avec l'acide acétique il n'en est pas de même : l'attaque est encore très vive, même pour l'acide très étendu, mais il reste un résidu, et si l'on emploie l'acide acétique cristallisable, en solution alcoolique, à 2 p. 100 d'acide environ, ce résidu est très propre et constitué par une poudre formée de grains brillants d'aspect métallique et de couleur blanc d'argent; d'ailleurs, il ne passe pas de molybdène dans le liquide d'attaque. Ces résidus ne sont plus atta-

quables par l'acide acétique concentré, et si l'on en fait l'analyse, on constate qu'ils répondent à l'une des trois formules précédentes $MoMn^6$, $MoMn^4$, $MoMn^2$, suivant la richesse du culot en manganèse.

ALLIAGE $MoMn^6$. — Cet alliage défini a été retiré de deux culots renfermant l'un 10 p. 100, l'autre 15 p. 100 de molybdène. Ces culots, traités à mort par l'acide acétique en solution alcoolique à 2 p. 100 d'acide, abandonnent un résidu insoluble dans l'acide acétique à 50 p. 100 et répondant à la formule $MoMn^6$.

Voici les chiffres trouvés :

	I Résidu de l'alliage à 10 0/0		II Résidu de l'alliage à 15 0/0 a		II Résidu de l'alliage à 15 0/0 b		Calculé pour $MoMn^6$
Mo....	22,60	Mo.......	22,31	Mo.......	22,50	Mo.....	22,53
Mn....	77,45	Mn.......	77,41	Mn.......	76,61	Mn.....	77,46
	100,05		99,72		99,99		99,99

ALLIAGE $MoMn^4$. — Il a été obtenu de la même manière que le précédent d'un culot à 23 p. 100 de molybdène.

ANALYSES

	Résidu de l'alliage à 23 0/0 de Mo I	Résidu de l'alliage à 23 0/0 de Mo II		Calculé pour $MoMn^4$
Mo............	30,21	30,20	Mo.......	30,38
Mn............	69,24	69,42	Mn.......	69,61
	99,48	99,11		99,99

ALLIAGE $MoMn^2$. — Retiré de deux culots, l'un à 35 p. 100, l'autre à 40 p. 100 de molybdène.

ANALYSES

	I Résidu de l'alliage à 35 0/0 de Mo		II Résidu de l'alliage à 40 0/0 de Mo		Calculé pour $MoMn^2$
Mo........	46,53	Mo........	46,43	Mo........	46,60
Mn........	53,15	Mn........	53,20	Mn........	53,39
	99,68		99,63		99,99

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Ces trois alliages ont des propriétés analogues; leur aspect physique est très voisin; ils se présentent sous la forme de poudres métalliques formées de grains brillants de couleur

gris d'acier; ils sont lourds et présentent au microscope une allure cristalline. Ils se dissolvent dans la plupart des acides forts, même étendus et sont inattaquables par l'acide acétique. Ils ne décomposent pas l'eau à la température de l'ébullition.

Dans une prochaine communication, j'étudierai d'autres alliages plus riches en molybdène.

Sur la viscosité et le frottement au contact de deux fluides;

Par M. P. DUHEM.

Au cours des leçons données en 1901-1902, nous avons établi la proposition suivante : *Un fluide parfait, c'est-à-dire dénué de viscosité interne, ne peut, en général, être affecté ni de viscosité, ni de frottement au contact d'une paroi solide.*

Nous nous proposons de montrer ici qu'*au contact de deux fluides parfaits, il ne peut, en général, se manifester ni viscosité, ni frottement.*

En effet, si la viscosité et le frottement ne sont pas nuls tous deux le long de la surface par laquelle un fluide parfait confine à un autre fluide, visqueux ou parfait, les deux fluides seraient *soudés* l'un à l'autre le long de la surface de contact(1); chacune des trois composantes de la vitesse demeurerait continue au travers de cette surface.

Cela posé, considérons deux fluides parfaits et incompressibles 1 et 2, se touchant le long de la surface S; supposons que, jusqu'à l'instant $t = 0$, ces deux fluides soient en équilibre sous l'action de certaines forces extérieures dérivant d'une fonction potentielle; la surface S coïncide alors avec une portion d'une certaine surface d'égal niveau potentiel.

A l'instant $t = 0$, mettons le système en mouvement sans imprimer à aucun élément matériel une variation brusque de vitesse. Le théorème de Lagrange s'appliquera alors à chacun de nos deux fluides; chacun d'eux admettra une fonction potentielle des vitesses,

(1) *Recherches sur l'Hydrodynamique*, 4e Partie, Chapitre II, § 2 (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 2e série, t. V, p. 54).

que nous désignerons par φ_1 pour le fluide 1 et par φ_2 pour le fluide 2. Les composantes de la vitesse seront, au sein du fluide 1,

$$(1) \qquad u_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}, \qquad v_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}, \qquad w_1 = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial z}$$

et, au sein du fluide 2,

$$(1^{bis}) \qquad u_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}, \qquad v_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial y}, \qquad w_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial z}.$$

Au sein du fluide 1, la fonction φ_1 vérifiera la condition

$$(2) \qquad \Delta \varphi_1 = 0,$$

tandis qu'au sein du fluide 2, la fonction φ_2 vérifiera la condition

$$(2^{bis}) \qquad \Delta \varphi_2 = 0.$$

Les deux fluides ne devant, le long de la surface S, ni se compénétrer, ni se séparer l'un de l'autre, on devra avoir, en tout point de cette surface et à tout instant,

$$(3) \qquad \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial n_2} = 0,$$

n_1, n_2, étant les deux demi-normales à la surface S, respectivement dirigées vers l'intérieur des fluides 1 et 2.

Soit θ une direction quelconque tangente, à l'instant t, à la surface S. La condition nécessaire et suffisante pour qu'à cet instant, les deux fluides ne glissent pas l'un sur l'autre, s'exprime par l'égalité

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta} = 0.$$

Cette égalité exprime qu'à l'instant considéré t, la différence $(\varphi_2 - \varphi_1)$ a même valeur en tout point de la surface S. En d'autres termes, le long de la surface de contact des deux fluides, la différence $(\varphi_2 - \varphi_1)$ a une valeur qui dépend seulement de t :

$$(4) \qquad \varphi_2 - \varphi_1 = f(t).$$

Mais à la fonction φ_1, je puis, comme fonction potentielle des vitesses du fluide 1, substituer la fonction $\varphi_1 + f(t)$, que je désignerai main-

tenant par φ_1. Les égalités (1), (1bis), (2), (2bis) et (3) subsistent, tandis que l'égalité (4) devient

$$\varphi_1 = \varphi_2. \tag{5}$$

Les égalités (2), (2bis), (3) et (5) entraînent, selon un théorème bien connu, que *les deux fonctions potentielles* φ_1, φ_2 *forment une fonction analytique unique* φ *dans toute l'étendue de l'espace occupé par les fluides* 1 *et* 2. En d'autres termes, *le mouvement du système sera le même que si cet espace était occupé par un fluide unique ayant partout même densité.*

Il est clair, sans aucun calcul, que cette conclusion est inadmissible ; prouvons-le en choisissant un exemple.

Supposons que les deux fluides remplissent en entier un vase clos ; soient U, V, W, les composantes de la vitesse d'un point M, pris sur la surface interne de la paroi ; soit n la normale à cette surface, dirigée vers l'intérieur du fluide. Nous aurons, en tout point de la paroi,

$$\mathrm{U}\cos(n, x) + \mathrm{V}\cos(n, y) + \mathrm{W}\cos(n, z) + \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0, \tag{6}$$

en même temps que nous aurons, en tout point de l'espace que cette paroi circonscrit,

$$\Delta\varphi = 0. \tag{7}$$

Si, pour tout point M de la surface de la paroi et pour tout instant t, on se donne U, V, W, les égalités (6) et (7) déterminent la fonction φ à une fonction près de t et, par conséquent, déterminent complètement le mouvement des deux fluides.

Supposons que le mouvement imprimé au vase se réduise à une translation, d'ailleurs quelconque :

$$\mathrm{U} = \xi(t), \qquad \mathrm{V} = \eta(t), \qquad \mathrm{W} = \zeta(t).$$

Les égalités (6) et (7) nous donneraient :

$$\varphi = -[\xi(t)x + \eta(t)y + \zeta(t)z] + \psi(t),$$

en sorte que toutes les parties fluides subiraient la même translation que la paroi.

Or, on peut choisir les fonctions $\xi(t)$, $\eta(t)$, $\zeta(t)$, de telle sorte que, tout en demeurant continues, elles s'annulent à partir de l'instant $t = t_1$; à partir de cet instant, le fluide demeurerait en équilibre ; la surface S, qui aurait subi une simple translation, devrait, à l'instant $t = t_1$, coïncider avec une portion d'une surface d'égal niveau potentiel.

On parviendrait donc à la conclusion suivante : *Si des forces dérivent d'une fonction potentielle, une portion quelconque d'une surface d'égal niveau potentiel se trouve encore, après une translation quelconque, sur une surface d'égal niveau potentiel.*

Visiblement, cette conclusion est absurde.

Sur la coloration de la colophane. I. Action de l'air ;

Par M. J. LABATUT.

I. — On sait qu'une colophane maintenue quelque temps à une température voisine de 100° prend une coloration de plus en plus foncée. Cette coloration est généralement attribuée à la seule action de la chaleur. Je me propose de montrer, dans ce qui va suivre, que cette opinion n'est pas exacte.

Prenons, en effet, quatre échantillons de colophane, de poids égaux, empruntés à un même bloc de colophane claire des Landes, et introduisons-les dans quatre tubes de verre dont les trois premiers seront remplis : l'un d'azote, l'autre de gaz carbonique, le troisième d'oxygène, le vide étant fait dans le quatrième. Scellons ces quatre tubes et chauffons-les pendant quarante-huit heures dans un même bain d'huile de vaseline maintenue à 140°. Cette température a été choisie comme étant à peu près la moyenne de celles auxquelles est soumise la colophane dans les alambics à distillation employés dans les Landes. A cette température, la colophane est bien liquide et n'émet pas encore sensiblement de vapeurs d'huile de résine, au moins sous la pression atmosphérique.

Après ces quarante-huit heures de chauffe, l'examen des tubes montre :

1° Que la colophane chauffée dans l'azote, celle chauffée dans le gaz carbonique et celle chauffée dans le vide, ont conservé sensiblement la coloration jaune très pâle qu'elles possédaient au début de l'expérience (W W de la notation américaine usuelle);

2° Que la colophane chauffée dans l'oxygène a pris une coloration rouge foncé très différente de sa nuance primitive (comprise entre E et F de la notation américaine usuelle).

L'expérience que nous venons d'exposer conduit donc à la conclusion suivante :

La coloration que prend la colophane sous l'action de la chaleur dépend de l'atmosphère gazeuse au sein de laquelle elle est chauffée.

Cette conclusion se trouve confirmée par des essais rapides faits sur un certain nombre d'autres gaz. C'est ainsi que l'hydrogène, le méthane, l'oxyde de carbone, ne paraissent pas modifier la coloration de la colophane chauffée, tandis que le chlore, le gaz sulfureux, l'hydrogène sulfuré lui procurent des colorations variant du jaune foncé au jaune orangé. Laissons de côté, pour le moment, l'étude de l'action de ces divers gaz, qui est loin de présenter l'importance pratique de celle des gaz de l'atmosphère : azote, oxygène et gaz carbonique.

II. — Étudions d'un peu plus près le cas de la colophane chauffée dans l'azote et dans le gaz carbonique.

Prenons quatre tubes scellés contenant quatre échantillons identiques de colophane et remplis, les deux premiers d'azote, les deux derniers de gaz carbonique; plaçons ces quatre tubes dans le bain d'huile de vaseline à 140°, et aussitôt après la fusion de la colophane retirons de ce bain un tube à azote et un tube à gaz carbonique, qui nous serviront de tubes témoins. Continuons à chauffer les deux tubes restants pendant quarante-huit heures : nous verrons, au bout de ce temps, que la colophane contenue dans ces deux tubes, tout en ne paraissant pas avoir changé de coloration, présente néanmoins, si on la compare soigneusement avec celle contenue dans les deux tubes témoins, une nuance légèrement plus foncée (WG au lieu de WW).

Pour nous rendre compte des causes de cette légère coloration, nous avons recherché d'abord si elle ne pouvait pas être attribuée à de l'oxygène amené à titre d'impureté par l'azote ou le gaz carbonique employé. Cette explication ne peut être admise, car la même coloration se produit si on emploie de l'azote ou du gaz carbonique soigneuse-

ment purifiés par passage sur une longue colonne de cuivre réduit, chauffée au rouge.

Nous avons pensé alors que cette coloration pouvait être due à de l'oxygène préalablement absorbé à froid par la colophane employée. Weger (*Chemische Revue*, t. V, p. 240) a montré, en effet, que la colophane exposée pendant longtemps à froid au contact de l'air subit un accroissement de poids sensible. Weger admet, sans en donner la preuve expérimentale, que cet accroissement de poids est dû à de l'oxygène absorbé : il est aisé de montrer que l'hypothèse de Weger est exacte. Introduisons, en effet, dans un ballon une petite quantité de colophane ; fondons-la et répartissons-la sur les parois du ballon, de manière à lui donner la plus grande surface possible ; le ballon étant plein d'air, fermons-le en mettant son atmosphère intérieure en communication avec un manomètre et abandonnons-le à lui-même pendant plusieurs semaines : nous constaterons, au bout d'un certain temps, que la pression intérieure diminue, et si nous attendons que le manomètre ait pris un état stationnaire (ce qui exige plusieurs mois), nous constaterons que le volume gazeux contenu dans le ballon a diminué environ d'un cinquième et que le gaz restant n'entretient pas la combustion.

Cette absorption d'oxygène est d'autant plus rapide que la surface de contact de la colophane avec l'air est plus grande. Pour le démontrer, nous avons exposé à l'air dans un verre de montre, pendant un mois, deux échantillons de colophane de même poids, l'un grossièrement concassé en morceaux de la grosseur d'un pois, l'autre très finement pulvérisé ; et nous avons mesuré, au bout d'un mois, les accroissements de poids subis par l'un et l'autre échantillon :

ÉTAT de la colophane	POIDS de l'échantillon	AUGMENTATION de poids
	gr	gr
Colophane concassée.	6,000	0,017
Colophane pulvérisée.	6,000	0,100

L'absorption de l'oxygène par la colophane à froid étant ainsi mise en évidence, il est aisé de justifier l'hypothèse émise plus haut que cet oxygène est la cause de la légère coloration qu'éprouve la colophane chauffée dans l'azote ou le gaz carbonique. En effet, cette coloration s'exagère et devient très notable si la quantité d'oxygène préalablement

absorbé à froid par la colophane devient considérable. Pour le démontrer, il suffit de fondre, et de maintenir à 140° pendant quarante-huit heures dans une atmosphère d'azote ou de gaz carbonique, les deux échantillons de l'expérience précédente. On constate ainsi que l'échantillon provenant de colophane concassée ne subit qu'une légère coloration (N au lieu de WW), tandis que celui qui provient de la colophane pulvérisée a pris une coloration nettement rouge (F au lieu de WW).

III. — Reste à compléter enfin la démonstration précédente en établissant que cet oxygène absorbé à froid par la colophane est la cause unique de la coloration observée à chaud dans l'azote ou le gaz carbonique. Pour cela, il suffira de répéter l'expérience exposée au début du paragraphe II, sur des échantillons de colophane prélevés, au moment même de faire l'expérience, au centre de gros blocs de cette matière récemment préparée, et, par suite, n'ayant subi le contact de l'air que pendant les quelques instants nécessaires à la confection des tubes scellés. Dans ces conditions, la comparaison des tubes chauffés pendant quarante-huit heures avec les tubes témoins ne permet plus de constater aucune différence entre les colorations des échantillons que contiennent ces tubes.

Nous pouvons donc tirer de cet ensemble de faits la conclusion suivante :

La coloration que prend la colophane, chauffée à l'air, aux températures habituellement réalisées dans les alambics de distillation, est uniquement causée par l'oxygène absorbé soit pendant, soit avant la chauffe.

IV. — Comme la colophane, la gemme absorbe à froid l'oxygène de l'air; pour le montrer, il suffit de répéter, avec de la gemme, l'expérience du ballon indiquée au paragraphe II, en prenant la précaution de multiplier les contacts entre l'air et la gemme, en disposant cette dernière en couche mince sur un grand nombre de morceaux de verre. On constate, comme dans le cas de la colophane, que l'oxygène contenu dans l'atmosphère du ballon est absorbé au bout d'un temps suffisant.

L'oxygène ainsi absorbé par la gemme avant sa distillation a-t-il une influence sur la coloration de la colophane qui en résulte?

Pour le rechercher, il suffit de prendre deux échantillons identiques

de gemme et de faire barboter pendant une quinzaine de jours un courant d'air (exempt de poussières) dans l'un, un courant de gaz carbonique dans l'autre. Si on chauffe ensuite les deux échantillons dans une atmosphère de gaz carbonique, à une température d'environ 140°, de manière à éliminer l'essence de térébenthine qu'ils contiennent, on obtient comme résidu deux échantillons de colophane présentant des colorations très différentes : celui qui provient de gemme aérée a pris une coloration rouge (D), tandis que celui qu'a fourni la gemme traversée par un courant de gaz carbonique a conservé une coloration jaune orangé (G).

Nous pouvons donc conclure que l'oxygène absorbé par la gemme avant sa transformation en essence de térébenthine et colophane est, lui aussi, la cause de la coloration que prend la colophane dans l'alambic.

Dans de prochaines communications, je me propose d'étudier d'une façon plus précise les conditions de l'absorption de l'oxygène par la colophane ou la gemme, et d'indiquer les modifications que les faits indiqués ci-dessus conduisent à apporter aux pratiques de l'industrie résinière.

Séance du 5 mars 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

La Société décide l'impression du mémoire de M. Künstler, qui a pour titre : « Le Mécanisme des Pontes anormales. »

Rapporteurs : MM. de Nabias et Pérez.

Même décision au sujet du mémoire ayant pour titre : « Sur les Éthers du Vin. »

Rapporteurs : MM. Blarez et Carles.

M. Pérez demande l'impression d'un mémoire qui a pour titre :

De l'attraction exercée par les couleurs et les odeurs sur les Insectes.

Rapporteurs : MM. Fallot et Sauvageau.

M. Gayon dépose sur le bureau de la Société, en son nom et au nom de M. Sauvageau, la « Notice sur la vie et les travaux de A. Millardet » qui leur a été demandée par la Société.

Cette notice sera publiée au commencement du volume dédié à la mémoire de M. Millardet.

Sur un mode nouveau d'association des blastozoïtes en chaînes chez une Salpe du golfe Persique;

Par M. Ch. PÉREZ.

Mon collègue J. Bonnier et moi avons recueilli le 13 mars 1901, dans la petite baie de Kumzar (côte arabique du détroit d'Ormuz), plusieurs chaînes d'une Salpe nouvelle, qui présente un mode de constitution de la chaîne différent des deux modes connus jusqu'ici, et participant à la fois de chacun d'eux. Les blastozoïtes sont tout d'abord réunis par 7 à 12 en groupements circulaires rappelant les cycles des *Cyclosalpa;* mais ces cycles, au lieu d'être isolés, sont réunis en série longitudinale, de manière à constituer une chaîne en guirlande. La forme solitaire n'est pas connue, mais on peut prévoir que le stolon doit se décomposer, comme chez les *Salpa,* en tronçons successifs, où les blastozoïtes sont à un même stade d'évolution, mais où ils s'organisent en cycles au lieu de s'aligner sur deux rangs alternes.

Cette forme nouvelle paraît légitimer la création d'un sous-genre nouveau, et nous proposons de la nommer *Stephanosalpa polyzona* J. Bonnier et Ch. Pérez. (Voir, pour plus de détails : *C. R. Acad. Sc.,* Paris, 9 mars 1903.)

Sur l'attaque des métaux usuels par les produits résineux;

Par MM. M. VÈZES et J. CHADU.

Dans la confection des appareils utilisés par l'industrie landaise pour le traitement des produits résineux (chaudières à préparation, chargeoirs, alambics, serpentins, etc.), on n'a jusqu'à présent employé comme matières premières que le cuivre et le fer : le cuivre, dans les appareils destinés à être chauffés à feu nu; le fer, sous ses diverses

formes industrielles, notamment sous forme de tôle d'acier, dans la plupart des appareils à vapeur. L'emploi de ces métaux n'est pas exempt d'inconvénients. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, l'un et l'autre sont en effet capables de se dissoudre dans les acides résiniques : ils contribuent ainsi, comme nous en donnerons la preuve plus loin, à donner aux produits secs de la distillation de la gemme la coloration brune plus ou moins foncée qui diminue leur valeur commerciale ; de même, le cuivre des serpentins, par un mécanisme que nous avons indiqué antérieurement (1), communique à l'essence de tête de chaque distillation une coloration verte qui lui procure une notable dépréciation. Dès lors, il nous a paru utile de rechercher si ces inconvénients ne pourraient être évités par une modification dans la nature des surfaces métalliques en contact avec les produits résineux, soit par le nickelage, soit par l'étamage des appareils déjà existants, soit enfin par la substitution au cuivre ou au fer, dans la confection d'appareils nouveaux, d'un métal moins altérable, comme l'aluminium.

Des expériences préliminaires, faites en novembre 1900 par l'un de nous avec le concours de M. Mouline, avaient permis déjà de mettre en évidence l'attaque des différentes surfaces métalliques étudiées par la colophane fondue. Le mode opératoire était le suivant : des fragments de nickel, d'aluminium, de cuivre, de cuivre étamé et de fer, de surface sensiblement égale, et préalablement pesés, étaient chauffés avec un grand excès de colophane fondue, dans des vases de verre, à une température de 110° à 120°, pendant une centaine d'heures. Ils étaient ensuite lavés avec un dissolvant (l'alcool) capable d'éliminer la colophane restée adhérente après refroidissement, et une nouvelle pesée faisait connaître la perte de poids subie par chacun d'eux. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

NATURE DU MÉTAL	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	PERTE
—	—	—	—
	gr	gr	gr
Nickel........	11,544	11,542	0,002
Aluminium...	1,320	1,316	0,004
Cuivre........	11,403	11,395	0,008
Cuivre étamé..	4,341	4,317	0,024
Fer..........	5,877	5,843	0,034

(1) Cf. Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes : IV. Dosage réfractométrique des adultérants normaux. — Note finale (*Procès-verbaux de la Société des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, séance du 7 mai 1901).

Pour pouvoir réaliser une comparaison plus efficace entre les différents métaux considérés, nous avons modifié complètement la méthode qui vient d'être décrite. Nous avons fait faire une série de creusets de même forme et de dimensions à peu près identiques, en aluminium, nickel, cuivre, cuivre étamé et fer; nous y avons placé des poids égaux de colophane, de sorte que, après fusion, les surfaces de contact de cette colophane avec les métaux fussent à peu près égales. En outre, au lieu de déterminer la perte de poids subie par ces creusets au contact de la colophane fondue, nous avons, après six jours de chauffage à 115°, incinéré la totalité de la colophane contenue dans chaque creuset, et pesé les cendres ainsi obtenues : la comparaison des poids de ces cendres fournit une nouvelle donnée sur l'attaque relative des divers métaux étudiés par la colophane fondue. Les résultats obtenus ont été les suivants :

NATURE du métal	POIDS de colophane	POIDS des cendres	COULEUR des cendres
	gr	gr	
Aluminium...	20,0	0,003	Blanc.
Nickel	20,0	0,005	Verdâtre.
Cuivre.......	20,0	0,008	Noir.
Cuivre étamé..	20,0	0,012	Jaune.
Fer..........	20,0	0,012	Rouille.

D'autre part, dans une autre série d'expériences semblables, au lieu de procéder à l'incinération, nous avons examiné les colorations prises par les divers échantillons de colophane, par comparaison avec un échantillon de la même colophane, chauffé dans un vase en verre pendant le même temps et à la même température. Nous avons employé dans ces essais, tantôt les creusets oxydés par un long séjour dans l'atmosphère du laboratoire, tantôt les creusets décapés par l'effet de l'opération précédente; les comparaisons, faites sous la même épaisseur, ont donné les résultats suivants :

1re Série. — *Creusets oxydés.*

NATURE DU VASE dans lequel la colophane a été chauffée	COLORATION FINALE de la colophane
Verre...........................	Orangé.
Aluminium.......................	Orangé foncé.
Nickel..........................	Rouge foncé.
Cuivre étamé....................	Rouge très foncé.
Fer.............................	Noir.
Cuivre..........................	Très noir.

2e Série. — *Creusets décapés.*

Verre.........................	Orangé.
Aluminium......................	Orangé foncé.
Cuivre étamé....................	Orangé foncé.
Cuivre.........................	Rouge.
Nickel.........................	Rouge très foncé.
Fer...........................	Noir.

Enfin, pour nous rendre compte tout spécialement des avantages que présenterait la substitution de l'aluminium au cuivre pour la confection des serpentins de condensation, nous avons fait bouillir de la gemme avec de l'eau dans des ballons de verre munis de réfrigérants ascendants constitués, tantôt par un tube de cuivre, tantôt par un tube d'aluminium, de manière que les parois intérieures de ces tubes fussent constamment en contact avec de l'essence chaude (pouvant entraîner avec elle un peu de produits secs), comme le sont les parois intérieures des serpentins industriels. Après six heures d'ébullition, toutes choses égales d'ailleurs, la gemme contenue dans le ballon muni d'un réfrigérant en cuivre avait pris une légère coloration verte, preuve indéniable de l'attaque du métal du réfrigérant; son incinération fournissait un résidu contenant des quantités sensibles d'oxyde de cuivre, reconnaissable à ses réactions habituelles. Dans les mêmes conditions, la gemme contenue dans le ballon muni d'un refrigérant en aluminium est restée incolore; son incinération a fourni un faible résidu, formé principalement de silice et ne contenant pas d'aluminium en quantité appréciable.

L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° L'aluminium est, parmi tous les métaux utilisables dans l'industrie résinière, un des moins attaquables par les produits résineux.

2° C'est celui dont l'attaque par les produits résineux a le moins d'influence sur leur coloration.

Ces conclusions se trouvent indirectement confirmées par les essais industriels faits au même point de vue dans une branche de l'industrie chimique très voisine de celle des produits résineux, l'industrie des corps gras. Donath (*Dingler polytechn. Journ.*, t. 295, p. 20; 1895) a montré il y a quelques années que l'aluminium est le métal le plus avantageux pour la confection des appareils employés dans cette industrie; tout récemment, Pastrovitch (*Chemische Revue*, t. 9, p. 278; 1902)

a confirmé les résultats de Donath par des essais particulièrement probants : il a montré notamment, par l'étude comparative de plaques d'aluminium et de cuivre, de dimensions identiques, employées en stéarinerie dans des presses hydrauliques à chaud et maintenues en contact à peu près permanent avec des acides gras pendant deux années, que la plaque de cuivre est déformée et notablement altérée (perte de poids, 15,75 p. 100), alors que la plaque d'aluminium n'a subi aucune déformation et n'a perdu que 1,77 p. 100 de son poids. L'aluminium coûtant, à volume égal, 23 p. 100 moins cher que le cuivre, Pastrovitch a pu conclure que l'aluminium est le métal par excellence en stéarinerie ; l'analogie profonde que présentent les acides gras avec les acides résiniques, jointe aux résultats des essais exposés plus haut, permet d'étendre cette conclusion à l'industrie des produits résineux. Un mouvement important se manifeste depuis quelque temps en Allemagne pour la substitution de l'aluminium au cuivre dans l'une comme dans l'autre de ces deux industries ; plusieurs constructeurs allemands ont commencé à mettre en vente « des appareils en tôle d'aluminium soudée pour l'industrie des graisses et des résines » : nos compatriotes voudront-ils être les derniers à introduire dans leur outillage industriel un métal qui présente sur le cuivre l'avantage d'une plus grande résistance, d'un prix moins élevé, et d'une influence sensiblement nulle sur la coloration des produits résineux ?

Contribution à l'étude des alliages de molybdène et de manganèse;

Par M. G. ARRIVAUT.

Dans une récente communication j'ai étudié trois alliages définis de molybdène et de manganèse qui existent dans les culots contenant moins de 50 p. 100 de molybdène ; j'en ai depuis isolé deux autres, répondant aux formules

$$MoMn \qquad Mo^2Mn$$

qui existent dans les alliages dont la teneur en molybdène est supérieure à 50 p. 100.

Le mode de préparation est le même que pour les précédents; il consiste toujours dans la réduction d'un mélange d'oxydes en propor-

tions convenables par l'aluminium en poudre; on obtient ainsi des culots bien fondus qui, traités par des réactifs appropriés, abandonnent comme résidu soit MoMn, soit Mo^2Mn, suivant leur richesse en molybdène; l'aspect général de ces culots bruts, riches en molybdène, est un peu différent de ceux étudiés dans la dernière communication et plus pauvres en molybdène; ils sont d'aspect moins brillant, de texture plus grenue et moins attaquables aux réactifs.

ALLIAGE MoMn. Cet alliage a été obtenu de deux culots renfermant l'un 53 p. 100, l'autre 60 p. 100 de Mo.

Ces deux alliages, traités par l'acide acétique alcoolique à 5 p. 100 d'acide, abandonnent un résidu métallique insoluble dans l'acide concentré, et répondant exactement à la formule MoMn.

ANALYSES

	I Résidu de l'alliage à 53 0/0 de Mo		II Résidu de l'alliage à 60 0/0 de Mo		CALCULÉ pour MoMn
Mo....	63,52	Mo....	63,25	Mo....	63,57
Mn....	35,83	Mn....	36,60	Mn....	36,42
	99,35		99,85		99,99

ALLIAGE Mo^2Mn. Il a été retiré d'un culot renfermant 71,27 p. 100 de molybdène; l'acide acétique est sans action notable sur ce culot, il faut pour l'attaquer employer l'acide chlorhydrique. Une solution aqueuse à 5 p. 100 l'attaque vivement en laissant un résidu qui n'est plus attaquable par l'acide à 25 p. 100 même à chaud; ce résidu répond à la formule Mo^2Mn.

ANALYSES

	I		II		CALCULÉ pour Mo^2Mn
Mo........	77,46	Mo........	77,76	Mo........	77,73
Mn........	21,87	Mn........	21,32	Mn........	22,26
	99,33		99,08		99,99

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Ces deux nouveaux alliages MoMn et Mo^2Mn ressemblent beaucoup aux précédents, $MoMn^6$, $MoMn^4$ et $MoMn^2$; comme eux ils se présentent sous forme de poudres métalliques à grains brillants et à allure cristalline. Le premier, MoMn, est attaquable par les acides forts même étendus, et inattaquable à l'acide

acétique; le deuxième, Mo^2Mn, est plus résistant, les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont sans action; l'acide azotique étendu le dissout complètement; enfin, de même que les précédents, ils ne décomposent pas l'eau à 100°.

MODE D'ANALYSE. — Pour faire l'analyse de ces alliages on s'assure d'abord par une analyse qualitative soignée qu'ils ne contiennent pas d'impuretés, spécialement fer et silicium qui ont les plus communes.

Pour le dosage, on prend un poids de matière variant de 0gr5 à 0gr3 que l'on dissout dans l'acide azotique étendu; on évapore l'excès d'acide et on étend d'eau; on a ainsi transformé le manganèse en azotate et le molybdène en acide molybdique; on ajoute alors du carbonate de soude en excès avec une trace de bioxyde de sodium, pour empêcher la réduction du molybdène qui se produit quelquefois; on précipite ainsi le manganèse à l'état d'oxyde et le molybdène demeure dissous à l'état de molybdate alcalin. L'oxyde de manganèse est recueilli sur un filtre et pesé à l'état de Mn^3O^4.

Quant à la solution renfermant le molybdate alcalin, on la neutralise par l'acide azotique et on précipite le molybdène à l'état de molybdate mercureux que l'on recueille sur filtre taré. On en prend ensuite la majeure partie que l'on introduit dans une nacelle de porcelaine tarée pour être réduit par l'hydrogène aux environs de 400° jusqu'à poids constant, on a ainsi de l'oxyde de molybdène MoO^2, que l'on pèse; par un calcul simple on a le poids correspondant au molybdate mercureux total. Toutes les analyses ont été effectuées par cette méthode, et elles ont donné les meilleurs résultats.

Le séparation du molybdène au moyen de l'hydrogène sulfuré et son dosage en sulfure, préconisé par quelques auteurs, est beaucoup plus long et a donné des résultats moins exacts.

Séance du 19 mars 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Duhem, qui a pour titre :

Stabilité et Viscosité.

Rapporteurs : MM. Chipart et Barbarin.

Même décision au sujet du Mémoire de M. Pérez, qui a pour titre :

De l'attraction exercée par les couleurs et les odeurs sur les Insectes.

Rapporteurs : MM. Fallot et Sauvageau.

Sur la coloration de la colophane. II. Action de l'oxygène à chaud;

Par M. J. LABATUT.

Nous avons vu qu'aux températures habituellement réalisées dans les alambics de distillation de la gemme, la coloration de la colophane est produite par l'oxygène. Comment l'oxygène produit-il ce changement de couleur, quels sont les phénomènes qui l'accompagnent?

Dans deux tubes de verre, introduisons des poids égaux d'une même colophane, et remplissons-les l'un d'azote, l'autre d'oxygène; après les avoir scellés au chalumeau, sous la pression atmosphérique, chauffons-les pendant quarante-huit heures à 140° dans un même bain d'huile de vaseline. Au bout de ce temps, la colophane contenue dans le tube à azote a conservé sa couleur claire (W.W.), celle qui a été chauffée dans l'oxygène a pris une coloration nettement rouge (F) (1). Après refroidissement, si nous brisons la pointe de ces deux tubes sur la cuve à mercure, nous constatons que :

1° Dans le tube à azote, la pression intérieure est restée égale à la pression atmosphérique;

2° Dans le tube à oxygène, la pression intérieure est devenue, au contraire, très inférieure à la pression atmosphérique, car le mercure se précipite dans le tube et le remplit en partie.

L'analyse des gaz restant dans les deux tubes nous montre que :

1° Le tube primitivement rempli d'azote contient de l'azote mélangé d'une quantité très faible de gaz carbonique;

(1) Ces notations, comme celles qui suivront, sont empruntées à l'échelle américaine habituellement employée pour apprécier la coloration des colophanes.

2° Le tube primitivement rempli d'oxygène contient encore de l'oxygène, mais en quantité beaucoup plus faible que celle qui s'y trouvait au début. On constate, en outre, la formation d'une quantité assez considérable de gaz carbonique et de vapeur d'eau.

C'est ainsi qu'un tube où l'on a placé 0g377 de colophane claire des Landes, et contenant au début de l'expérience 40 centimètres cubes d'azote, a donné :

Azote	40cc
Gaz carbonique (1).	0,2

Un tube à oxygène, contenant le même poids de colophane, chauffé dans les mêmes conditions et contenant 38cc d'oxygène au début de l'expérience, a donné :

Oxygène.	15cc2
Gaz carbonique	4,5

On voit que dans ce cas la quantité de gaz carbonique est vingt fois plus grande que dans le cas précédent.

La coloration de la colophane chauffée dans l'oxygène est donc accompagnée d'une absorption de ce gaz, avec formation d'eau et de gaz carbonique : elle est la conséquence d'une sorte de combustion lente de la colophane. Nous nous proposons de rechercher ultérieurement, par l'étude quantitative des produits solides et gazeux qu'elle fournit, quelle est l'équation qui représente cette combustion, et quelles circonstances la modifient.

II. Pour le moment, nous nous bornerons à étudier la quantité d'oxygène absorbé dans cette réaction, ce qui suffira pour nous faire connaître son allure, sa vitesse et son terme dans des conditions données.

Dans ce but, chauffons à température constante, pendant plusieurs semaines, des poids connus de colophane dans une atmosphère d'oxygène maintenue sous pression constante; le gaz carbonique et la

(1) Il est à noter que la petite quantité de gaz carbonique que l'on trouve dans le tube à azote doit correspondre à l'oxygène absorbé à froid par la colophane et qui, comme nous l'avons vu, lui communique une légère coloration quand on la chauffe dans l'azote.

vapeur d'eau mis en liberté étant absorbés par de la potasse caustique et de l'anhydride phosphorique au fur et à mesure de leur production, l'appareil est disposé de manière à permettre, à chaque instant, la mesure du volume gazeux intérieur.

Pour représenter les résultats obtenus, portons en abscisses les temps, en ordonnées les diminutions de volume; nous obtenons alors une courbe qui part de l'origine, va en s'élevant de gauche à droite, et, après un temps plus ou moins long, devient parallèle à l'axe des abscisses. L'absorption présente donc une limite. Le point où la courbe devient parallèle à l'axe des abscisses indique le moment où l'absorption est terminée. L'abscisse de ce point donne le temps nécessaire pour arriver à cette limite, autrement dit la durée d'absorption; l'ordonnée indique la diminution de volume totale, autrement dit le volume absorbé.

EXISTENCE DE LA LIMITE. — Tout d'abord, l'existence même de la limite est mise en évidence par l'identité des volumes observés lorsqu'on prolonge longtemps l'opération. Nous citerons, par exemple, l'expérience suivante :

Poids de colophane.	0g505
Température constante.	140° ± 1
Pression constante.	765mm ± 5

Heures —	Volumes absorbés — cc
0	0
40	49,2
114	70,4
208	83,4
352	98,3
496	108,4
592	112,2
712	115,0
808	115,0
952	115,0

Il est à noter, d'autre part, que la coloration de la colophane augmente à mesure que la diminution de volume devient plus grande

et ne varie sensiblement plus lorsque l'absorption devient nulle. A ce moment, elle a atteint, sinon dépassé la coloration (A de la notation américaine) des brais noirs les plus foncés.

La forme de la courbe observée dépend de plusieurs variables : poids de la colophane, surface de contact de la colophane avec l'oxygène, pression, température. Pour étudier leur influence, nous avons fait varier chacune d'elles en laissant les autres constantes.

Influence du poids de la colophane. — Si l'on répète l'expérience avec des quantités différentes de la même colophane, toutes choses étant égales d'ailleurs, notamment la surface de contact de la colophane avec l'oxygène, on arrive à une courbe de même forme que la première, mais où le point représentatif de la fin de la réaction n'a ni la même abscisse ni la même ordonnée.

On constate dans ces conditions :

1° Que la quantité d'oxygène absorbé est sensiblement proportionnelle au poids de colophane mis en expérience;

2° Que la durée de l'absorption est sensiblement proportionnelle à ce poids.

C'est ainsi que deux expériences ne différant l'une de l'autre que par le poids de colophane mis en œuvre ont donné :

	Expérience A	Expérience B
Poids de colophane....	0g505	0,202
Volume absorbé......	115cc0	56cc0
Durée de l'absorption...	712 heures	342 heures

La couleur de la colophane à la fin de ces deux expériences était tout à fait semblable.

Influence de la surface de contact de la colophane avec l'oxygène. — Le temps après lequel la limite est atteinte varie avec la surface de contact de la colophane avec l'oxygène; le volume absorbé est au contraire indépendant de cette surface.

C'est ainsi que deux échantillons A et B de même poids, mais tels que la surface de A soit sensiblement double de celle de B, chauffés dans des conditions identiques, ont atteint leur limite d'absorption

(correspondant d'ailleurs au même volume absorbé) au bout des temps suivants :

	Échantillon A	Échantillon B
	—	—
Poids de colophane....	0g505	0g505
Volume absorbé......	116cc	115cc
Durée de l'absorption...	350 heures	712 heures

On voit que la durée d'absorption est à peu près inversement proportionnelle à la surface libre de l'échantillon.

Influence de la pression. — Nous avons fait également varier la pression de l'oxygène dans l'appareil, et constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, la durée de l'absorption est indépendante de la pression; au contraire, sa limite varie d'une façon sensiblement proportionnelle à la pression.

Par exemple, deux échantillons A et B de même poids, de même surface, chauffés à la même température (110°) dans de l'oxygène maintenu sous des pressions différentes, ont fourni les résultats suivants :

	Échantillon A	Échantillon B
	—	—
Pression constante de l'oxygène.	765 ± 5	1537 ± 5
Poids de colophane.........	0g505	0g505
Volume total absorbé.......	43cc	90cc
Durée de l'absorption.......	360 heures	352 heures

Il est à noter que l'échantillon B est beaucoup plus coloré que l'échantillon A.

Influence de la température. — La température à laquelle la colophane est chauffée exerce une influence sur le volume absorbé et sur la vitesse d'absorption.

C'est ainsi que, toutes choses égales d'ailleurs, 0cc505 de colophane ont absorbé 115 centimètres cubes d'oxygène à 140°, tandis que le même poids de colophane n'a aborbé que 43 centimètres cubes d'oxygène à 110°.

Le temps nécessaire à un poids déterminé de colophane pour

absorber un même volume d'oxygène augmente lorsque la température s'abaisse.

Il est à noter que le premier des échantillons est beaucoup plus coloré que le second.

III. En résumé, nous pouvons dire :

1° A une température donnée, sous une pression donnée, un poids déterminé de colophane ne peut absorber qu'un poids déterminé d'oxygène.

2° Cette quantité augmente avec la température et avec la pression de l'oxygène qui surmonte la colophane.

3° La vitesse d'absorption augmente avec la température, avec la pression et avec la surface de contact de la colophane avec l'oxygène.

4° Enfin, la couleur que prend dans ces conditions la colophane ne dépend sensiblement que de la quantité d'oxygène absorbé par l'unité de poids.

Les conclusions qui précèdent ne sont applicables qu'à des températures supérieures à 90°; au-dessous de cette température, l'action de l'oxygène sur la colophane donne lieu à des phénomènes différents dont l'étude fera l'objet d'une communication ultérieure.

M. Ch. Pérez entretient la Société de quelques observations curieuses qui ont été récemment faites sur une annélide particulière « le Palolo ».

Séance du 2 avril 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

Sur la préparation électrolytique de l'iodoforme au moyen des acétones;

Par M. A. RICHARD.

Dans de précédentes communications (1), j'ai déjà eu l'honneur d'entretenir la Société des expériences que j'avais entreprises pour la

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1901-02, p. 27 et p. 82.

préparation électrolytique des dérivés halogénés des acétones de la série grasse. J'ai en particulier signalé ce fait que, en liqueur alcaline, on obtenait facilement de l'iodoforme pur en électrolysant de l'iodure de potassium en présence soit de l'acétone ordinaire, soit de la méthyléthylcétone. J'ajoutais enfin que je continuais mes recherches de façon à obtenir des rendements aussi satisfaisants que possible. Ce sont les résultats obtenus que je vais rapidement résumer aujourd'hui.

Jusqu'à ces derniers temps, les divers auteurs qui ont essayé d'obtenir l'iodoforme électrolytiquement au moyen de l'acétone, insistent sur ce fait que l'iodoforme qu'ils obtiennent est souillé par un produit brun très difficile à éviter. Tout récemment M. Howe Abott, dans un travail très intéressant qu'il a publié dans le *Journal of physical Chemistry* (février 1903), indique les résultats qu'il a obtenus dans cet ordre d'idées et les conséquences qu'il croit pouvoir en déduire. D'après ce chimiste, on évite la présence de ce corps brun dans l'iodoforme si l'on opère à température assez élevée (75° par exemple), et si l'on introduit l'acétone en très petite quantité de temps en temps.

Sans entrer ici dans les détails de mes expériences qui seront ultérieurement publiées, je dirai que je suis arrivé au même résultat que M. Abott en opérant avec des courants de faible intensité (0^a2 au maximum), à une température voisine de 35° et en introduisant l'acétone par fraction de centimètre cube tous les quarts d'heure environ.

L'idée d'introduire progressivement l'acétone m'a été suggérée par la remarque suivante, que je fis en étudiant les autres acétones : ces corps, homologues supérieurs de la diméthylcétone, sont très peu miscibles avec l'eau contenant des sels en dissolution ; aussi dans mes premiers essais faits avec la méthyléthylcétone et la méthylpropylcétone, lorsque j'ajoutais l'un de ces corps, il se formait une couche superficielle et l'iode mis en liberté se dissolvait, donnant un liquide coloré avec formation possible d'un dérivé iodé de l'acétone employée. C'est dans le but d'éviter cet inconvénient que je songeai à n'introtroduire l'acétone que progressivement. Aussi, ayant obtenu de bons résultats en opérant ainsi, j'ai ensuite utilisé le même procédé dans toutes mes expériences.

Cela étant, si l'on compare les expériences de M. Abott et les miennes, on voit facilement que nous nous sommes placés dans des

conditions diamétralement opposées pour arriver au même résultat final. Alors, en effet, que M. Abott demande à une élévation de température avec un courant assez intense (2 ampères environ) la production de l'iodoforme pur, je me suis astreint à opérer à des températures aussi basses que possible, mais avec des courants très faibles.

C'est ainsi, par exemple, qu'en opérant avec une solution contenant 5 grammes d'iodure de potassium pour 100 grammes d'eau, j'ai obtenu après cinq heures d'électrolyse, avec un courant de 0^a16, à 37°, un poids d'iodoforme égal à 1^g0867, alors que le poids théorique est de 1^g9616. Le rendement est dans ce cas de 55,36 p. 100 par rapport au courant employé. J'ai cité ce nombre entre beaucoup d'autres, car il se rapproche de l'un des résultats de M. Abott (51,2 p. 100), résultat obtenu à 75° avec un courant de 2^a7 pendant 1 h. 50 m.

Il me semble, en résumé, résulter de ces faits que c'est surtout l'introduction lente et progressive de l'acétone qui permet d'obtenir l'iodoforme pur, débarrassé de ce produit brun qui le souillait profondément.

La méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone et la diéthylcétone m'ont donné des résultats très voisins des précédents; aussi n'y insisterai-je pas davantage ici. Je me contenterai seulement de signaler qu'il semble nécessaire que l'alcalinité du liquide soit assez grande pour obtenir de bons résultats, tout particulièrement avec la diéthylcétone.

II. Un second point que j'ai élucidé d'une façon à peu près complète est le suivant : Quelle est la formule de la réaction?

Jusqu'ici, en effet, on admettait plutôt qu'on ne le démontrait que l'on pouvait écrire la formule de la réaction de la façon suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 3I^2 + H^2O = CHI^3 + CH^3\text{-}CO\text{-}OH + 3HI.$$

Pour mettre l'acide acétique en évidence, certains auteurs essaient d'obtenir la formation d'éther acétique. Mais l'odeur de ce corps est presque toujours cachée par d'autres odeurs; aussi ai-je cherché une autre démonstration.

La formation de cacodyle qu'utilise M. Abott est certainement meilleure; mais elle présente l'inconvénient de n'être pas générale et de

ne pas s'appliquer aux corps obtenus avec les acétones homologues supérieures que j'étudiais.

Je me suis adressé, pour résoudre le problème posé, à la méthode qu'indique M. Duclaux pour le dosage des acides volatils. Toutefois il y avait quelques précautions à prendre à cause de l'acide iodhydrique existant dans la liqueur, sans préjudice d'autres acides oxygénés de l'iode pouvant s'y trouver en même temps.

Voici la suite des traitements que j'ai fait subir au liquide résiduel : J'ajoute d'abord du sulfate de cuivre destiné à précipiter la majeure partie de l'iode à l'état d'iodure cuivreux, une autre partie étant mise en liberté. Le liquide filtré est agité avec un excès de sulfure de carbone qui dissout l'iode libre tout en étant sans action sur le reste du liquide. Après décantation du sulfure coloré, j'ajoute environ 5 centimètres cubes d'acide sulfurique et je soumets le tout à une première distillation. Un peu d'iode qui était resté, colore le produit de la distillation, mais une nouvelle addition de sulfure de carbone dissout ce résidu et le liquide incolore qui surnage, étendu de façon à obtenir 110 centimètres cubes, est soumis à une distillation fractionnée en suivant complètement les indications de M. Duclaux.

Dans ces conditions, je suis parvenu aux résultats suivants :

α. Avec la diméthylcétone on obtient une courbe qui s'identifie en tous points avec la courbe de l'acide acétique, telle que l'a obtenue M. Duclaux.

β. Avec la méthyléthylcétone, la courbe obtenue est celle de l'acide propionique.

γ. Avec la méthylpropylcétone, la courbe obtenue est celle de l'acide butyrique. Au sujet de ce dernier corps, je ferai remarquer que, lorsqu'on a débarrassé de l'iodoforme le liquide résiduel, celui-ci présente nettement l'odeur des butyrates.

On peut donc écrire les trois formules suivantes :

(1) $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 3I^2 + H^2O = CHI^3 + CH^3COOH + 3HI$

(2) $CH^3\text{-}CO\text{-}C^2H^5 + 3I^2 + H^2O = CHI^3 + C^2H^5\text{-}COOH + 3HI$

(3) $CH^3\text{-}CO\text{-}C^3H^7 + 3I^2 + H^2O = CHI^3 + C^3H^7\text{-}COOH + 3HI$

Reste le cas de la diéthylcétone : la courbe que j'ai obtenue est intermédiaire entre celle de l'acide propionique et de l'acide acétique ;

mais je ne saurais encore affirmer s'il s'est formé de l'acide acétique ou de l'acide formique. Je puis simplement dire qu'il s'est très vraisemblablement formé de l'acide propionique et un autre acide. Je continue ces recherches et j'en fournirai ultérieurement les résultats.

III. Enfin un dernier point reste à élucider : Comment peut-on interpréter cette formation d'iodoforme dans ces différentes expériences ?

Deux théories sont en présence :

Les uns, avec Richter, admettent la formation d'une acétone triiodée (CI^3-CO-CH^3) et sa décomposition ultérieure d'après la formule :

$$CI^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O = CHI^3 + CH^3COOH.$$

D'autres, avec Donny-Hénault, admettent qu'il se forme d'abord de l'acide hypoiodeux, lequel réagirait sur l'acétone et donnerait :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 3IOH = CHI^3 + CH^3COOH + 2H^2O.$$

M. Abott admet la première de ces théories en s'appuyant sur ce fait que l'addition d'iodate n'augmente pas le rendement, qui est au contraire accru par l'élévation de température.

J'inclinerais plutôt pour la seconde de ces théories en m'appuyant sur les faits suivants :

En premier lieu, à température peu élevée le rendement ne le cède en rien à celui que l'on obtient à température plus élevée.

En second lieu, j'ai obtenu à la température ordinaire, avec la méthyléthylcétone, du bromoforme dans une réaction où il se formait certainement de l'acide hypobromeux. J'opérais pour cela en ajoutant peu à peu du brome à une solution étendue de potasse, dans laquelle j'avais dissous quelques centimètres cubes de méthyléthylcétone. Après décoloration de la liqueur, il se rassemble au fond du vase du bromoforme. Or, on sait que l'on prépare ainsi les solutions étendues d'hypobromite de potassium. Il n'y a par suite rien d'invraisemblable à admettre une pareille réaction dans la formation de l'iodoforme.

En troisième lieu, dans mes recherches sur la préparation, en liqueur acide, des dérivés chlorés, bromés et iodés des acétones, je n'ai jamais obtenu de dérivés dichlorés ou diiodés. Ce sont toujours

les dérivés monochlorés qui ont pris naissance. Je n'ai pas davantage obtenu de dérivés trichlorés, tribromés ou triiodés.

Enfin, si l'on étudie les dérivés monochlorés que l'on obtient avec la méthyléthylcétone par exemple, on voit que la chloruration se fait toujours au voisinage du groupe (CO), mais c'est toujours le dérivé secondaire CH^3-CO-CHCl-CH^3 qui se forme en plus grande quantité. Ce serait, semble-t-il, le contraire qui devrait avoir lieu si le dérivé triiodé (CI^3-CO-C^2H^5) prenait naissance, ne fût-ce qu'un instant, dans la préparation électrolytique de l'iodoforme.

C'est cet ensemble de faits qui m'engage à croire à la théorie qui fait intervenir l'acide hypoiodeux plutôt qu'à l'autre.

Je ferai en terminant une dernière remarque : Nous venons de trouver que, dans la préparation électrolytique de l'iodoforme avec les acétones précédemment indiquées, on obtenait les acides acétique, propionique et butyrique ; or, lorsqu'on oxyde ces acétones par les procédés ordinaires, la coupure se fait entre les groupes (CO) et (C^2H^5) ou (C^3H^7), d'après la règle de Popoff, et non pas de l'autre côté du groupe (CO). Il semble donc que, dans les conditions actuelles, la règle de Popoff n'est pas applicable. Ce point mérite d'être étudié plus complètement, et c'est ce que je me propose de faire.

Sur les conditions nécessaires pour la stabilité initiale d'un milieu vitreux;

Par M. P. DUHEM.

I

Il est des milieux élastiques qui, soustraits à l'action de toute force extérieure autre qu'une pression normale et uniforme, et portés à une température uniforme, prennent toujours un état d'équilibre où ils sont homogènes et isotropes ; de tels milieux sont des *milieux vitreux*.

En un tel état d'équilibre, la densité ρ du milieu est liée à la température absolue T et à la pression extérieure Π par une équation

$$\Pi = F(\rho, T). \tag{1}$$

Supposons qu'à partir d'un tel état d'équilibre pris comme état initial, on impose au milieu une déformation infiniment petite. Le

point matériel qui, dans l'état initial, avait pour coordonnées a, b, c, a pour coordonnées, dans l'état déformé,

$$(2) \qquad x = a + \xi, \qquad y = b + \eta, \qquad z = c + \zeta,$$

ξ, η, ζ étant infiniment petits.

La déformation du milieu est entièrement définie, au point de vue cinématique, par la connaissance, en fonctions de a, b, c, des six quantités

$$(3) \quad \begin{cases} \varepsilon_1 = \dfrac{\partial \xi}{\partial a}, & \varepsilon_2 = \dfrac{\partial \eta}{\partial b}, & \varepsilon_3 = \dfrac{\partial \zeta}{\partial c}, \\ \gamma_1 = \dfrac{\partial \eta}{\partial c} + \dfrac{\partial \zeta}{\partial b}, & \gamma_2 = \dfrac{\partial \zeta}{\partial a} + \dfrac{\partial \xi}{\partial c}, & \gamma_3 = \dfrac{\partial \xi}{\partial b} + \dfrac{\partial \eta}{\partial c}. \end{cases}$$

Les propriétés élastiques *statiques* de ce milieu très peu déformé dépendent de deux coefficients que Lamé a nommés $\lambda(\rho, T)$, $\mu(\rho, T)$. A ces coefficients se relient très simplement tous ceux que l'on a l'habitude de considérer dans l'étude de l'élasticité; soient, en effet,

α, le coefficient de compressibilité cubique,

E, le coefficient d'élasticité de traction,

σ, le rapport, en un prisme étiré, de la contraction transversale à l'allongement longitudinal;

on a

$$(4) \quad \begin{cases} \alpha = \dfrac{3}{3\lambda + 2\mu}, \\ E = \dfrac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)}, \\ \sigma = \dfrac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \end{cases}$$

Les mêmes coefficients régissent les propriétés *dynamiques* du milieu animé de mouvements très petits, dans le cas où ce milieu est *dénué de viscosité;* par exemple, la vitesse V avec laquelle se propagent les vibrations longitudinales et la vitesse V' avec laquelle se propagent les vibrations transversales sont données par les formules

$$(5) \qquad V = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \qquad V' = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}.$$

Si le milieu considéré est fluide, on a, quels que soient ρ et T,

$$\mu(\rho, T) = 0. \tag{6}$$

Si le milieu est *affecté de viscosité*, ses propriétés dynamiques dépendent encore de deux coefficients, $\Lambda(\rho, T)$, $M(\rho, T)$, analogues à $\lambda(\rho, T)$, $\mu(\rho, T)$.

II

On admet, en général, que l'on a

$$\left\{\begin{array}{r} 3\lambda(\rho, T) + 2\mu(\rho, T) > 0, \\ \mu(\rho, T) > 0, \end{array}\right. \tag{7}$$

sauf pour les fluides, où la seconde inégalité (7) est remplacée par l'égalité (6). Les inégalités :

$$\lambda(\rho, T) + \mu(\rho, T) > 0, \qquad \lambda(\rho, T) + 2\mu(\rho, T) > 0 \tag{8}$$

sont alors certaines, en sorte que les grandeurs α, E, σ, données par les égalités (4), sont sûrement positives et que les vitesses V, V' données par les égalités (5) sont sûrement réelles.

Quelles raisons a-t-on d'admettre l'exactitude des inégalités (7) ?

Considérons le système dans son état d'équilibre initial, sous la pression Π et à la température T. Les seuls milieux qu'il soit intéressant d'étudier sont ceux qui remplissent les conditions suivantes :

L'état d'équilibre considéré est stable si l'on maintient invariables la température T et la pression Π.

L'état d'équilibre considéré est stable si l'on maintient invariables la température T et la surface qui limite le milieu.

Ces deux conditions peuvent, d'ailleurs, se réunir en une seule :

L'état d'équilibre initial du milieu est stable si l'on maintient la température invariable, si une partie de la surface qui limite le milieu est immobile et si le reste de cette surface est soumis à une pression normale, uniforme et constante.

Le critérium connu de Lagrange et de Lejeune-Dirichlet permet d'affirmer que les inégalités (7) sont *suffisantes* pour que cette condition soit remplie. Mais sont-elles *nécessaires?* Aucune démonstration, de nous connue, ne l'a prouvé jusqu'ici. Il y a là, dans la théorie de

l'élasticité, une lacune essentielle que nous allons chercher à combler *partiellement.*

Nous ferons usage, dans ce but, de la méthode inaugurée par M. Liapounoff et dont nous avons communiqué à la Société quelques applications (1).

III

On peut tout d'abord établir la proposition suivante :

Si l'on avait, en l'état d'équilibre initial, les inégalités

$$(9)\qquad \begin{cases} 3\lambda(\rho, T) + 2\mu(\rho, T) < 0, \\ \mu(\rho, T) < 0, \end{cases}$$

cet état initial serait sûrement instable dans les conditions prescrites.

Cette proposition s'obtient en appliquant la méthode de M. Liapounoff à la fonction

$$(10)\qquad U = -\iiint\left\{\frac{3\lambda + 2\mu}{6}\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3\right)^2 + \mu\left[\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon^3 - \varepsilon_1)^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{2} + \frac{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2}{2}\right]\right\} da\, db\, dc + \frac{1}{2}\iiint\rho\left[\left(\frac{\partial\xi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial t}\right)^2\right] da\, db\, dc$$

et en faisant usage des trois équations des petits mouvements isothermiques dont la première est (2)

$$(11)\qquad \left(\lambda + \mu\right)\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{\partial\xi}{\partial a} + \frac{\partial\eta}{\partial b} + \frac{\partial\zeta}{\partial c}\right) + \mu\Delta\xi + \left(\Lambda + \mathrm{M}\right)\frac{\partial^2}{\partial a\,\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial a} + \frac{\partial\eta}{\partial b} + \frac{\partial\zeta}{\partial c}\right) + \mathrm{M}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\xi - \rho\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = 0.$$

La proposition énoncée demeure vraie si une des inégalités (9), *et une seulement*, est remplacée par une égalité. Elle prouve, en particulier, que le coefficient de compressibilité cubique d'un fluide visqueux ou non visqueux ne saurait être négatif ; dans le cas où le

(1) P. DUHEM, *Stabilité et Viscosité* (séance du 5 février 1903. Ce travail paraîtra dans les *Mémoires*, série 6, t. III).

(2) P. DUHEM, *Sur le mouvement des solides vitreux affectés de viscosité et très peu déformés* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 592 ; 9 mars 1903).

fluide est dénué de viscosité, nous avions déjà établi cette proposition au cours d'un travail qui sera prochainement publié au *Journal de Mathématiques*. Mais la démonstration de cette dernière proposition prête à une objection dont la première est exempte.

IV

On sait [1] que toute intégrale du système (11) peut se mettre sous la forme

$$(12)\qquad \left\{\begin{aligned} \xi &= \frac{\partial \Theta}{\partial a} + \frac{\partial Q}{\partial c} - \frac{\partial R}{\partial b}, \\ \eta &= \frac{\partial \Theta}{\partial b} + \frac{\partial R}{\partial a} - \frac{\partial P}{\partial c}, \\ \zeta &= \frac{\partial \Theta}{\partial c} + \frac{\partial P}{\partial b} - \frac{\partial Q}{\partial a}, \end{aligned}\right.$$

où Θ est une intégrale de l'*équation aux dilatations*

$$(13)\qquad \left(\Lambda + 2M\right)\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Theta + (\lambda + 2\mu)\Delta\Theta - \rho\frac{\partial^2\Theta}{\partial t^2} = 0,$$

tandis que P, Q, R sont trois intégrales de l'*équation aux rotations*

$$(14)\qquad M\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Omega + \mu\Delta\Omega - \rho\frac{\partial^2\Omega}{\partial t^2} = 0$$

liées, en outre, par la relation

$$(15)\qquad \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0.$$

En faisant usage de ces résultats, on peut démontrer la proposition suivante :

L'état d'équilibre initial du milieu ne demeurerait pas stable lorsqu'on maintient invariables la température et la pression extérieure, si l'on avait l'inégalité

$$(16)\qquad \lambda(\rho, T) + 2\mu(\rho, T) < 0.$$

[1] P. DUHEM, *Sur la généralisation d'un théorème de Clebsch* (*Journal de Mathématiques*, 5e Série, t. VI, p. 213 ; 1900).

Pour cela, il suffit d'appliquer la méthode de M. Liapounoff à l'expression

$$(17)\qquad U = -(\lambda + 2\mu)\iiint(\Delta\Theta^2)\,da\,db\,dc + \rho\iiint\left[\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial x\,dt}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial y\,\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial z\,\partial t}\right)^2\right]da\,db\,dc,$$

en faisant usage de l'équation (13) et de l'équation

$$(18)\qquad (\lambda + 2\mu)\Delta\Theta + \left(\Lambda + 2M\right)\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Theta = 0,$$

vérifiée en tout point de la surface limite.

V

L'analogie des équations (13) et (14) donnerait à penser qu'une méthode semblable à celle qui nous a permis de discuter le signe de $(\lambda + 2\mu)$ nous permettrait de discuter le signe de μ. Malheureusement, P, Q, R ne vérifient pas, sur la surface S, une équation analogue à l'équation (18), qu'y vérifie la grandeur Θ. On peut seulement alors démontrer la proposition suivante :

Supposons que le milieu considéré soit illimité; que son état initial soit un état d'équilibre homogène et isotrope; que l'on conserve à la température une valeur invariable et que l'on maintienne immobiles les parties du milieu qui sont infiniment éloignées. L'état initial du milieu serait instable si l'on avait l'inégalité

$$(19)\qquad \mu(\rho, T) < 0.$$

La démonstration consiste à appliquer la méthode de M. Liapounoff à l'expression

$$(20)\qquad U = -\mu\iiint(\Delta\Omega)^2\,da\,db\,dc + \rho\iiint\left[\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial x\,\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial y\,\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial z\,\partial t}\right)^2\right]da\,db\,dc,$$

où Ω représente une des quantités P, Q, R, en faisant usage *de l'équation aux rotations* (14).

Tous les résultats obtenus sont également vrais, que le milieu soit ou non affecté de viscosité; si le milieu est dénué de viscosité, les résultats obtenus aux n°s IV et V, joints aux égalités (5), nous enseignent que *ni la vitesse de propagation des vibrations longitudinales, ni la vitesse de propagation des vibrations transversales ne peuvent être imaginaires*. Toutefois, la démonstration de ces derniers résultats prête à une objection; nous montrerons ultérieurement dans quelles limites elle peut être levée.

La proposition énoncée au n° III s'étend sans peine aux milieux cristallisés.

Sur les laitons magnétiques;

Par M. H. CHEVALLIER.

Les laitons industriels renferment des quantités très variables de fer.

Ceux que livrent les usines métallurgiques sont relativement purs; la dose de fer incorporé est toujours faible et souvent inférieure à 0,05 p. 100.

Il n'en est pas de même des laitons *fondus* que l'on trouve dans le commerce; les fusions successives les ont enrichis en impuretés; ils contiennent de 0,1 à 0,4 p. 100 de fer.

L'expérience nous a montré que les échantillons de laiton dont la teneur en fer dépassait 0,2 p. 100 étaient assez magnétiques pour qu'un aimant les attire. Avec un électro-aimant, l'attraction est très manifeste.

Nous avons souvent trouvé des *fils à plomb* de compteurs d'énergie électrique qui étaient nettement déviés par les aimants. Il y aurait lieu, pour des applications de ce genre, de faire un choix judicieux de métal et de n'employer que des laitons *neufs*.

Séance du 23 avril 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

M. Devaux demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Sur la nature de la lamelle moyenne des parois cellulaires.

Rapporteurs : MM. Fallot et Gayon.

M. Gossart demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Application de l'homéotropie à un essai d'analyse des alcools.

Rapporteurs : MM. Blarez et Gayon.

Sur le ligament « tympano-maxillaire » de la Genette (*Viverra genetta*, L.);

Par M. J. CHAINE.

Dans un précédent travail(1), j'ai montré que la portion moyenne du cartilage de Meckel pouvait être représentée, chez certains Mammifères adultes, par un ligament particulier que j'ai dénommé *ligament tympano-maxillaire*. Ce ligament s'étend de l'angle postérieur de la mandibule à la capsule tympanique. Il relie ainsi les deux parties du cartilage de Meckel qui persistent encore chez l'adulte. D'après les derniers travaux, la destinée du cartilage de Meckel serait, en effet, la suivante : l'extrémité tympanique fournit deux osselets de l'oreille, l'enclume et le marteau, l'autre extrémité contribuant à former la mâchoire inférieure, tandis que la partie moyenne ne paraît avoir

(1) J. Chaine, *Contribution à l'étude du cartilage de Meckel* (*Comptes rendus Soc. de Biologie*, réunion de Bordeaux, 3 février 1903).

aucun avenir et se résorbe progressivement et plus ou moins complètement. En outre, le ligament tympano-maxillaire se comporte, en partie, comme la mandibule elle-même, en ce qu'il donne insertion à une portion du masséter et des ptérygoïdiens. Ce sont ces caractères qui m'ont conduit à considérer cette formation comme le reliquat, chez l'adulte, de la portion moyenne du cartilage de Meckel [1].

Le ligament tympano-maxillaire fait défaut chez l'Homme et je ne l'ai rencontré jusqu'ici que chez un petit nombre de Mammifères (Chien, Maki, etc.). Dernièrement, j'ai pu le retrouver chez la Genette (*Viverra genetta*, L.), et cette note n'a pour but que de faire connaître l'existence de cette formation chez ce Carnivore, ce fait venant augmenter le nombre des observations que je possède à ce sujet. Les caractères du ligament tympano-maxillaire de la Genette sont les mêmes que ceux que j'ai indiqués plus haut.

Séance du 7 mai 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

M. Zäwodny, de Moldautheim (Bohême), est élu membre correspondant.

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Devaux, qui a pour titre : « Sur la nature de la lamelle moyenne des parois cellulaires. »

Rapporteurs : MM. Fallot et Gayon.

Même décision au sujet du Mémoire de M. Gossart, qui a pour titre : « Application de l'homéotropie à un essai d'analyse des alcools. »

Rapporteurs : MM. Blarez et Gayon.

(1) Le professeur Testut a émis l'opinion que le ligament sphéno-maxillaire de l'articulation temporo-maxillaire de l'Homme pourrait peut-être représenter la portion moyenne du cartilage de Meckel. Mais ce ligament ne possède pas les caractères que je viens d'énumérer pour le ligament tympano-maxillaire et, d'autre part, de laborieuses recherches que je poursuis depuis longtemps, m'ont amené à considérer cette formation ainsi que les ligaments similaires des autres Mammifères comme le reliquat d'un muscle qui n'existe plus chez ces êtres.

M. Cousin demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Démonstration d'un théorème sur les fonctions entières de n variables complexes.

Rapporteurs : MM. Duhem et Féraud.

M. Vigouroux demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Les Silicoaluminures.

Rapporteurs : MM. Barthe et Blarez.

M. Dubourg demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre ·

Sur l'Hémicomycelium fuliginosum.

Rapporteurs : MM. Gayon et Laborde.

M. Féraud demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Sur les changements de variables.

Rapporteurs : MM. Cousin et Duhem.

Action de la lumière sur les métaux électrisés;

Par Mme BAUDEUF.

Le phénomène de la déperdition électrique négative est connu depuis longtemps et a été l'objet de nombreux travaux.

C'est en étudiant ce phénomène pour en rechercher les lois, que j'ai constaté le phénomène de la charge positive, inverse du précédent.

L'électroscope employé est dû à M. Manville; c'est un électroscope à feuilles d'or, modifié spécialement en vue des expériences de charge et de décharge. Les feuilles d'or sont éclairées par une petite lampe

électrique placée dans une chambre séparée de la chambre antérieure par un verre rouge. L'ombre des feuilles d'or est projetée sur un verre dépoli où sont marquées les graduations.

La tige métallique porte à sa partie supérieure une pince qui reçoit la plaque métallique verticale servant de plateau. Avec cet électroscope, les phénomènes sont très visibles.

Les métaux essayés sont l'aluminium, le cuivre, le fer, le zinc, le plomb et l'étain; ils donnent des résultats analogues, mais d'intensité différente.

Si l'on charge négativement l'électroscope, il garde très longtemps une charge constante, soit à l'obscurité, soit quand il est éclairé seulement par la lumière diffuse du laboratoire. Mais aussitôt qu'on fait tomber sur la plaque métallique un faisceau lumineux provenant de la lampe à arc, il se décharge rapidement. En quatre secondes, l'écart des feuilles peut diminuer de 50° et même davantage.

Le phénomène de charge positive est aussi net :

Première Expérience. — Si l'on éclaire la plaque métallique verticale qui forme le plateau de l'électroscope, par le faisceau lumineux de la lampe à arc, le plateau ne s'électrise pas. Si, d'autre part, l'électroscope étant placé en dehors de ce faisceau, on en approche un bâton de verre électrisé positivement, les feuilles d'or s'écartent par le phénomène bien connu d'influence, mais elles reprennent leur première position dès que l'on éloigne le bâton de verre. L'électroscope ne s'est pas chargé.

Il n'en est plus de même si la plaque est éclairée; dans ce cas, le bâton de verre, électrisé positivement, étant placé à une distance assez grande pour que l'effet ordinaire d'influence soit peu sensible, les feuilles d'or s'écartent graduellement de plus en plus, et si après quelques secondes on retire le bâton, l'électroscope demeure chargé. On peut constater que cette charge est positive; on peut remarquer aussi que l'électroscope éclairé conserve cette charge qui ne présente pas le phénomène de déperdition, présenté par une charge négative.

De plus, quel que soit le métal de la plaque, cette charge paraît pouvoir être augmentée autant que l'on veut, à condition que le bâton de verre soit à un potentiel assez élevé.

On peut rendre le phénomène plus net avec deux électroscopes. La plaque de l'un est éclairée, celle de l'autre est en dehors du faisceau

lumineux; on place la bâton de verre, électrisé positivement, plus près du second que du premier; cependant, quand on retire ce bâton, le premier électroscope seul demeure électrisé.

2° Expérience. — Un des électroscopes est à l'état neutre, l'autre est chargé positivement. Si tous deux sont exposés seulement à la lumière diffuse du laboratoire, aucun effet ne se produit, car l'électroscope électrisé est à un potentiel trop faible pour agir sur l'autre par influence à la distance où ils se trouvent. Mais si on éclaire l'électroscope non électrisé, il se charge, comme on peut le constater par l'écart des feuilles d'or. A mesure qu'il se charge, l'autre se décharge et on peut constater :

1° Que la charge qui passe sur l'électroscope éclairé n'est qu'une fraction de la charge totale, fraction toujours notablement inférieure à $\frac{1}{2}$;

2° Que cette fraction augmente quand la distance diminue et quand l'intensité des radiations augmente;

3° Que la charge acquise par l'électroscope éclairé est un peu plus faible que la charge perdue par l'autre et que la différence croît avec leur distance;

4° Qu'il se produit un état d'équilibre au bout de quelques secondes et qu'ensuite cet état est conservé.

Si alors on décharge l'électroscope éclairé, il reprend une nouvelle charge, inférieure à la première, car l'autre électroscope est à un potentiel moins élevé que la première fois. Celui-ci perd une charge correspondante, toujours un peu supérieure à celle que gagne le premier, puis un nouvel état d'équilibre est atteint.

On peut recommencer à décharger l'électroscope éclairé; la charge se reproduit, de moins en moins intense, tant que l'électroscope non éclairé conserve une charge sensible.

Dans ces états d'équilibre successifs, produits à une même distance et avec le même éclairement entre deux mêmes plaques d'un même métal, ce n'est pas la différence de potentiel des deux électroscopes qui reste constante, mais probablement une fonction plus compliquée des potentiels, dont le terme principal serait proportionnel à leur rapport.

Si l'électroscope éclairé est déjà chargé d'une quantité d'électricité positive égale ou supérieure à celle qu'il pourrait prendre à l'autre, aucun passage d'électricité ne se produit.

Il n'y a jamais passage d'électricité d'un électroscope à l'autre, s'ils sont au même potentiel.

3e Expérience. — Si l'on prend un bâton de cire chargé négativement, et si on le porte très près d'une partie obscure de la plaque éclairée, en ayant soin de ne pas laisser éclater d'étincelle entre le bâton et la plaque, on peut constater qu'au bout de quelques instants, l'électroscope est chargé positivement. Ce fait peut s'expliquer facilement si on remarque que, pendant l'influence, il s'est trouvé de l'électricité négative libre sur la partie éclairée et qu'elle s'est dissipée sous l'action de la lumière, de sorte qu'en retirant le bâton de cire, l'électricité positive qu'il retenait près de lui s'est répandue dans tout le conducteur.

Il est intéressant de rechercher quelles sont les radiations qui produisent ces phénomènes; pour cela, il suffit d'interposer entre la source lumineuse et la plaque des écrans capables de séparer les radiations; or, si l'on interpose une plaque de mica, une plaque de verre, ou même une fine lamelle qui sert à couvrir les préparations microscopiques, les phénomènes de charge positive ainsi que ceux de décharge négative sont arrêtés.

D'après les observations de M. Deslandres, ces dernières lamelles laissent passer les rayons lumineux dont la longueur d'onde est supérieure à 252 millionnièmes de millimètre; ce ne sont donc pas ces radiations qui agissent dans nos expériences.

D'autre part, si l'on interpose un écran fait d'une feuille de papier, d'une fine peau d'agneau tannée, d'une mince lame d'aluminium, les phénomènes sont également arrêtés; or, les rayons X traversent ces divers corps ; il paraît donc résulter de cela que les phénomènes étudiés ne sont pas dus aux rayons X non plus qu'aux nouvelles radiations découvertes par M. Blondlot et qui traversent les mêmes corps que les rayons X.

Parmi les écrans essayés, le seul qui n'ait pas supprimé toute action est une lame de quartz perpendiculaire à l'axe.

L'interposition de cette lame entre la source lumineuse et l'électroscope ralentit les phénomènes, les rend moins intenses, mais ils sont encore très sensibles.

Sur une généralisation du théorème de Reech;

Par P. DUHEM.

Soit un système défini par la température absolue T et par des variables normales $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$. Pour le maintenir en équilibre, il faut lui appliquer des actions extérieures A, B, ..., L.

Les équations d'équilibre permettent de regarder A, B, ..., L comme des fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T. Si nous regardons, par exemple, A comme fonction de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T, nous désignerons ses dérivées partielles par

$$\frac{\partial A}{\partial \alpha}, \quad \frac{\partial A}{\partial \beta}, \quad \ldots, \quad \frac{\partial A}{\partial \lambda}, \quad \frac{\partial A}{\partial T}.$$

Les équations d'équilibre permettent également de regarder $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, comme des fonctions de A, B, ..., L, T. Si nous regardons, par exemple, α comme fonction de A, B, ..., L, T, nous désignerons ses dérivées partielles par

$$\frac{\partial \alpha}{\partial A}, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial B}, \quad \ldots, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial L}, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T}.$$

Si nous désignons par c la chaleur spécifique normale et par γ la chaleur spécifique sous les actions constantes A, B, ..., L, nous avons (¹)

$$(1) \qquad \frac{C}{\gamma} = - \frac{dA \frac{\partial \alpha}{\partial T} + dB \frac{\partial \beta}{\partial T} + \ldots + dL \frac{\partial \lambda}{\partial T}}{d\alpha \frac{\partial A}{\partial T} + d\beta \frac{\partial B}{\partial T} + \ldots + d\lambda \frac{\partial L}{\partial T}},$$

$dA, dB, \ldots, dL$ étant les accroissements qu'il faut donner à A, B, ..., L pour que $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ varient de $d\alpha, d\beta, \ldots, d\lambda$ en une enceinte imperméable à la chaleur.

(¹) *Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique,* tome I, pp. 174, 175 et 179. Paris, 1897.

On a, par définition,

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial A}{\partial \alpha}\dfrac{\partial \alpha}{\partial T}+\dfrac{\partial A}{\partial \beta}\dfrac{\partial \beta}{\partial T}+\ldots+\dfrac{\partial A}{\partial \lambda}\dfrac{\partial \lambda}{\partial T}+\dfrac{\partial A}{\partial T}=0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial L}{\partial \alpha}\dfrac{\partial \alpha}{\partial T}+\dfrac{\partial L}{\partial \beta}\dfrac{\partial \beta}{\partial T}+\ldots+\dfrac{\partial L}{\partial \lambda}\dfrac{\partial \lambda}{\partial T}+\dfrac{\partial L}{\partial T}=0, \end{array}\right.$$

puisque A, B, ..., L demeurent invariables tandis qu'une variation de température dT est accompagnée de variations $\frac{\partial \alpha}{\partial T}dT$, $\frac{\partial \beta}{\partial T}dT$, ..., $\frac{\partial \lambda}{\partial T}dT$ des grandeurs α, β, ..., λ.

On a, de même, par définition,

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \alpha}{\partial A}\dfrac{\partial A}{\partial T}+\dfrac{\partial \alpha}{\partial B}\dfrac{\partial B}{\partial T}+\ldots+\dfrac{\partial \alpha}{\partial L}\dfrac{\partial L}{\partial T}+\dfrac{\partial \alpha}{\partial T}=0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial \lambda}{\partial A}\dfrac{\partial A}{\partial T}+\dfrac{\partial \lambda}{\partial B}\dfrac{\partial B}{\partial T}+\ldots+\dfrac{\partial \lambda}{\partial L}\dfrac{\partial L}{\partial T}+\dfrac{\partial \lambda}{\partial T}=0, \end{array}\right.$$

puisque α, β, ..., λ demeurent invariables lorsqu'on fait varier T de dT et A, B, ..., L de $\frac{\partial A}{\partial T}dT$, $\frac{\partial B}{\partial T}dT$, ..., $\frac{\partial L}{\partial T}dT$.

Posons

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} \delta A=\dfrac{\partial A}{\partial \alpha}d\alpha+\dfrac{\partial A}{\partial \beta}d\beta+\ldots+\dfrac{\partial A}{\partial \lambda}d\lambda, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta L=\dfrac{\partial L}{\partial \alpha}d\alpha+\dfrac{\partial L}{\partial \beta}d\beta+\ldots+\dfrac{\partial L}{\partial \lambda}d\lambda. \end{array}\right.$$

δA, δB, ..., δL seront les accroissements qu'il faudrait donner à A, B, ..., L pour faire varier α, β, ..., λ de $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$ sans changer la température du corps.

Posons, de même,

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} \delta\alpha=\dfrac{\partial \alpha}{\partial A}dA+\dfrac{\partial \alpha}{\partial B}dB+\ldots+\dfrac{\partial \alpha}{\partial L}dL, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta\lambda=\dfrac{\partial \lambda}{\partial A}dA+\dfrac{\partial \lambda}{\partial B}dB+\ldots+\dfrac{\partial \lambda}{\partial L}dL. \end{array}\right.$$

$\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda$ sont les variations qu'éprouveraient $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ si l'on faisait croître A, B, ..., L de dA, dB, ..., dL sans changer la température du corps.

Les égalités (2) et (3) donnent sans peine

$$(6) \qquad \begin{aligned} &\delta A \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \delta B \frac{\partial \beta}{\partial T} + \ldots + \delta L \frac{\partial \lambda}{\partial T} \\ &+ \frac{\partial A}{\partial T} d\alpha + \frac{\partial B}{\partial T} d\beta + \ldots + \frac{\partial L}{\partial T} d\lambda = 0. \end{aligned}$$

De même, les égalités (3) et (5) donnent

$$(7) \qquad \begin{aligned} &\delta\alpha \frac{\partial A}{\partial T} + \delta\beta \frac{\partial B}{\partial T} + \ldots + \delta\lambda \frac{\partial L}{\partial T} \\ &+ \frac{\partial \alpha}{\partial T} dA + \frac{\partial \beta}{\partial T} dB + \ldots + \frac{\partial \lambda}{\partial T} dL = 0. \end{aligned}$$

Les égalités (1) et (6) permettent d'écrire

$$(8) \qquad \frac{c}{\gamma} = \frac{\frac{\partial \alpha}{\partial T} dA + \frac{\partial \beta}{\partial T} dB + \ldots + \frac{\partial \lambda}{\partial T} dL}{\frac{\partial \alpha}{\partial T} \delta A + \frac{\partial \beta}{\partial T} \delta B + \ldots + \frac{\partial \lambda}{\partial T} \delta L}.$$

De même, les égalités (1) et (7) permettent d'écrire

$$(9) \qquad \frac{c}{\gamma} = \frac{\frac{\partial A}{\partial T} \delta\alpha + \frac{\partial B}{\partial T} \delta\beta + \ldots + \frac{\partial L}{\partial T} \delta\lambda}{\frac{\partial A}{\partial T} d\alpha + \frac{\partial B}{\partial T} d\beta + \ldots + \frac{\partial L}{\partial T} d\lambda}.$$

On obtient ainsi deux expressions remarquables du rapport $\frac{c}{\gamma}$.

La première est une généralisation du Théorème de Reech. Dans le cas, en effet, ou le système dépend d'une seule variable normale α, hors la température, l'égalité (8) devient simplement

$$\frac{c}{\gamma} = \frac{dA}{\delta A},$$

ce qui est la relation de Reech.

Les égalités (8) et (9) s'appliquent, en particulier, à un milieu élastique peu déformé. Dans ce cas, les grandeurs que l'on doit substituer à β. ..., λ sont les trois dilatations ε_1, ε_2, ε_3, et les trois glissements γ_1, γ_2, γ_3. Aux actions A, B, ... L, on doit substituer les six composantes des pressions N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3. Les égalités (8) et (9) deviennent alors

$$(8^{bis}) \qquad \frac{c}{\gamma} = \frac{\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} dN_1 + \ldots + \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} dT_1 + \ldots}{\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} \delta N_1 + \ldots + \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} \delta T_1 + \ldots},$$

$$(9^{bis}) \qquad \frac{c}{\gamma} = \frac{\frac{\partial N_1}{\partial T} \delta \varepsilon_1 + \ldots + \frac{\partial T_1}{\partial T} \delta \gamma_1 + \ldots}{\frac{\partial N_1}{\partial T} d\varepsilon_1 + \ldots + \frac{\partial T_1}{\partial T} d\gamma_1 + \ldots}.$$

Ces deux dernières formules ont été données récemment par M. W. Voigt ([1]), qui n'a pas signalé les formules générales (8) et (9) dont elles ne sont qu'un cas particulier.

Supposons, en particulier, que l'on veuille faire varier ε_1, ε_2, ε_3, γ_1, γ_2, γ_3 de

$$D\varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T}\theta, \qquad D\varepsilon_2 = \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial T}\theta, \qquad D\varepsilon_3 = \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial T}\theta,$$

$$D\gamma_1 = \frac{\partial \gamma_1}{\partial T}\theta, \qquad D\gamma_2 = \frac{\partial \gamma_2}{\partial T}\theta, \qquad D\gamma_3 = \frac{\partial \gamma_3}{\partial T}\theta,$$

où θ est une constante infiniment petite.

Si l'opération doit se faire dans une enceinte imperméable à la chaleur, N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3 subiront des variations que nous désignerons par DN_1, DN_2, DN_3, DT_1, DT_2, DT_3.

$$\begin{aligned} D\mathfrak{T} = \; & DN_1 . D\varepsilon_1 + DN_2 . D\varepsilon_2 + DN_3 . D\varepsilon_3 \\ & + DT_1 . D\gamma_1 + DT_2 . D\gamma_2 + DT_3 . D\gamma_3 \end{aligned}$$

sera le *travail perturbateur adiabatique* correspondant.

([1]) W. Voigt, *Thermodynamik*, I Band, pp. 332-333; formules (196) et (199). (Leipzig, 1903)

Si l'opération doit se faire sans variation de température, N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3 subiront des accroissements que nous désignerons par ΔN_1, ΔN_2, ΔN_3, ΔT_1, ΔT_2, ΔT_3.

Le *travail perturbateur isothermique* correspondant sera

$$\begin{aligned}\Delta\mathfrak{T} = {} & \Delta N_1 . D\varepsilon_1 + \Delta N_2 . D\varepsilon_2 + \Delta N_3 . D\varepsilon_3 \\ & + \Delta T_1 . D\gamma_1 + \Delta T_2 . D\gamma_2 + \Delta T_3 . D\gamma_3 .\end{aligned}$$

L'égalité (8bis) nous donnera alors

$$(10) \qquad \frac{c}{\gamma} = \frac{D\mathfrak{T}}{\Delta\mathfrak{T}}.$$

Nous avons fait connaître cette relation dans notre cours public professé à l'Université de Bordeaux en 1901-1902 (Leçon du 26 mai 1902).

L'égalité (9bis) prête à une transformation analogue.

Plus généralement, imposons à α, β, ..., λ des variations

$$D\alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial T}\theta, \qquad D\beta = \frac{\partial \beta}{\partial T}\theta, \qquad \ldots, \qquad D\lambda = \frac{\partial \lambda}{\partial T}\theta,$$

où θ est une quantité infiniment petite. Si l'opération doit être produite dans une enceinte imperméable à la chaleur, elle exigera que les actions extérieures subissent des accroissements DA, DB, ..., DL, ce qui entraînera un *travail perturbateur adiabatique :*

$$D\mathfrak{T} = DA . D\alpha + DB . D\beta + \ldots + DL . D\lambda .$$

Si, au contraire, l'opération est produite sans variation de température, elle correspondra à des accroissements ΔA, ΔB, ..., ΔL des actions extérieures et à un *travail perturbateur isothermique :*

$$\Delta\mathfrak{T} = \Delta A . D\alpha + \Delta B . D\beta + \ldots + \Delta L . D\lambda .$$

L'égalité (8) devient alors

$$(11) \qquad \frac{c}{\gamma} = \frac{D\mathfrak{T}}{\Delta\mathfrak{T}}.$$

De même, supposons qu'aux actions extérieures A, B, ..., L nous imposions des accroissements

$$D'A = \frac{\partial A}{\partial T}\theta, \qquad D'B = \frac{\partial B}{\partial T}\theta, \qquad \ldots, \qquad D'L = \frac{\partial L}{\partial T}\theta,$$

où θ est une quantité infiniment petite. Si le système est maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur, $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ varient de $D'\alpha, D'\beta, \ldots, D'\lambda$, en sorte que le *travail perturbateur adiabatique* est

$$D'\mathfrak{T} = D'A.D'\alpha + D'B.D'\beta + \ldots + D'L.D'\lambda.$$

Si, au contraire, la température du système est maintenue constante, $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ varient de $\Delta'\alpha, \Delta'\beta \ldots, \Delta'\lambda$ et le *travail perturbateur isothermique* a pour valeur

$$\Delta'\mathfrak{T} = D'A.\Delta'\alpha + D'B.\Delta'\beta + \ldots + D'L.\Delta'\lambda.$$

L'égalité (9) devient alors

$$\frac{c}{\gamma} = \frac{\Delta'\mathfrak{T}}{D'\mathfrak{T}}. \tag{12}$$

A ces considérations, nous ajouterons quelques remarques d'ordre historique.

Les premiers auteurs qui ont traité de la Thermodynamique ont eu surtout en vue l'étude d'un fluide homogène de volume spécifique v, de température T, soumis à une pression uniforme P. Pour développer cette étude, ils choisissaient tantôt les variables v et T, tantôt les variables P et T.

A ces deux choix de variables, inverses l'un de l'autre, correspondent respectivement les deux *fonctions caractéristiques* H (v, T), H' (v, T) considérées par F. Massieu (1). Dans son ouvrage célèbre *Sur l'équilibre des substances hétérogènes* (2), M. J. Willard Gibbs a eu surtout pour objet de traiter des systèmes en équilibres qui sont formés de plusieurs phases distinctes, mais où chaque phase est homogène et soumise à une pression normale et uniforme qui est la même pour toutes les phases.

Helmholtz a abordé le premier (3) l'étude thermodynamique d'un

(1) F. Massieu, *Sur les fonctions caractéristiques* (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 858 et p. 1057; 1869). — *Mémoires sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs* (*Mémoires des Savants étrangers*, t. XXII; 1876).

(2) J. Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances (Transactions of Academy of Connecticut*, vol. III; 1875-1878).

(3) H. von Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge*, I (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1882, pp. 10-14; — *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Bd. II, pp. 967-973).

système dépendant d'un nombre limité quelconque de variables et soumis à des actions extérieures quelconques. Son analyse, réduite aux indications essentielles, est, d'ailleurs, limitée par une restriction qu'il a, plus tard, explicitement formulée de la manière suivante (1) :

« Mon analyse suppose les paramètres p qui, joints à la température ϑ, définissent complètement l'état de notre système matériel choisis de telle sorte que le travail externe dépende seulement des dp et point de $d\vartheta$. Il est vrai que les paramètres peuvent toujours être choisis conformément à cette condition; mais, dans certains cas, il peut être difficile de trouver et de calculer les paramètres ainsi choisis; il peut donc être plus avantageux d'adopter d'autres paramètres, dont la constance n'entraîne plus l'absence de travail externe lorsque la température varie. Il serait facile de trouver les modifications qu'un tel choix apporterait à nos formules. Dans le mémoire de M. Massieu, nous trouvons un exemple d'un tel choix, alors qu'il emploie, pour définir l'état des fluides, la pression et la température. »

Nous avons ultérieurement proposé le nom de *variables normales* pour désigner les paramètres choisis comme l'avait fait Helmholtz.

Le cas des fluides, qui avait si longtemps fait l'objet des recherches de presque tous les physiciens adonnés à la Thermodynamique, offrait cependant des rapports intéressants avec le cas des corps élastiques peu déformés, et l'étude de ce dernier était déjà plus qu'amorcée au moment où parurent les travaux que nous avons cités.

En créant la théorie de l'élasticité, Navier (2) avait déjà attribué à un corps peu déformé un potentiel interne; chacun des éléments de ce potentiel a trait à l'un des éléments de volume du milieu; il dépend des trois dilatations ε_1, ε_2, ε_3 et des trois glissements γ_1, γ_2, γ_3 en un point de cet élément; de ce potentiel, Navier avait tiré, par la méthode des vitesses virtuelles, les équations d'équilibre du système.

En 1837, Green (3) reprenait la même méthode et justifiait l'existence

(1) H. von Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge*, III (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1883, p. 648. — *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Bd. III, p. 93).

(2) Navier, *Mémoire sur les lois de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques*, lu à l'Académie des Sciences le 14 mai 1821 (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 376; 1827. — Extrait dans le *Bulletin de la Société Philomathique*, XVI° année, p. 177; 1823).

(3) George Green, *On the laws of the reflexion and refraction of light at the common surface of two non-crystallized media* (*Transactions of the Cambridge Philosophical*

du potentiel interne par l'impossibilité du mouvement perpétuel; W. Thomson (1) la rattachait plus tard aux principes de la Thermodynamique; puis J.-W. Gibbs (2) développait des considérations analogues.

D'autre part, en 1858, Clapeyron (3) montrait comment, pour les corps isotropes, le potentiel exprimé par Navier en fonction des six composantes des déformations pouvait être remplacé par un potentiel exprimé au moyen des six composantes N_i, T_i des pressions, ou mieux encore, au moyen des trois pressions principales.

A la suite de ces divers travaux, on pouvait regarder comme achevée l'étude thermodynamique des modifications réversibles et isothermiques d'un corps élastique; mais les modifications réversibles et adiabatiques restaient à analyser. Cette analyse fut donnée en 1888, sous une forme très élégante, par M. W. Voigt (4).

Des formules données par M. W. Voigt en ce mémoire sont complétées dans l'exposé de la Thermodynamique qu'il a donné (5) en 1895; en particulier, la formule en laquelle l'égalité (1) se transforme pour les corps élastiques peu déformés est alors présentée (6) pour la première fois, ainsi que les formules dont elle découle.

Entre le premier et le second écrit de M. W. Voigt, furent publiés deux mémoires (7) où nous nous proposions, entre autres problèmes, l'étude complète et générale des équations de la Thermodynamique pour les systèmes qui dépendent d'un nombre quelconque, mais limité, de variables.

Society; 11 décembre 1837). — Supplément au précédent mémoire (*Ibid.*, 1839). — *On the propagation of light in crystallized media* (*Ibid.*, 1839). — Ces divers mémoires sont réimprimés dans : *Mathematical Papers of the late* GEORGE GREEN.

(1) W. THOMSON, *Quarterly Journal of Mathematics*, avril 1855. — THOMSON et TAIT, *Treatise on natural Philosophy*, part. II, p. 461.

(2) J. WILLARD GIBBS, *On the equilibrium...*, pp. 361-375; mai 1877.

(3) CLAPEYRON, *Mémoire sur le travail des forces élastiques dans un corps solide déformé par l'action des forces extérieures* (*Comptes rendus*, t. XLVI, p. 208; 1858).

(4) W. VOIGT, *Ueber adiabatische Elasticitätsconstanten* (*Nachrichten von der Gesellschaft zu Göttingen*, 1888, n° 14, p. 360).

(5) W. VOIGT, *Kompendium der theoretischen Physik*, Bd. I, Leipzig, 1895.

(6) W. VOIGT, *loc. cit.*, pp. 535-536, égalités (46), (46'), (46"). — Ces égalités ne se trouvent pas dans le premier écrit de M. W. Voigt.

(7) P. DUHEM, *Sur les équations générales de la Thermodynamique* (*Annales de l'École normale supérieure*, 3e série, t. VII, p. 231; 1891). — *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3e partie, chapitres I et IV (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 207; 1864).

Après avoir établi les relations qui sont indépendantes de la nature de ces variables, nous avons approfondi le cas où ces variables sont *normales;* puis le cas où l'on substitue à un système de variables normales le système de variables *inverses*, c'est-à-dire des actions extérieures capables de maintenir le système en équilibre dans l'état défini par les variables normales primitives.

L'étude dont il s'agit est à peu près achevée (1); nous n'y avons fait subir que d'insignifiantes retouches pour l'insérer dans notre *Traité élémentaire de mécanique chimique* (2). La forme sous laquelle nous l'avons mise dans ce Traité est très semblable à celle qu'adopte M. W. Voigt dans son récent ouvrage (3).

Sur la résorption phagocytaire des ovules par les cellules folliculaires, sous l'influence du jeûne, chez le Triton;

Par M. Ch. PÉREZ.

J'ai observé, sur dès Tritons marbrés, *Molge marmorata* (Dum. et Bibr.), soumis en aquarium à un jeûne complet depuis quatre mois, des phénomènes très remarquables de résorption des ovules par les cellules de leurs follicules.

Les ovules en voie de croissance normale, hyalins ou blanc verdâtre pâle suivant leur âge, sont enveloppés d'une membrane folliculaire mince, fortement tendue à leur surface, où les noyaux eux-mêmes sont étirés et aplatis tangentiellement par l'effet de cette tension.

Au contraire, les ovules en résorption sont déjà reconnaissables à l'œil nu, grâce à leur teinte orangée, identique à celle des *corps jaunes* adipeux, et au réseau saillant de capillaires hyperhémiés, dont

(1) En particulier, dans le second de ces mémoires, on trouve, au bas de la page 283, une formule dont l'égalité que M. W. Voigt a donnée l'année suivante en son *Kompendium,* Bd. I, p. 535, égalité (46), et qui est le fondement de tout ce qui précède, est un cas particulier.

(2) P. Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique*, livre I, chapitres V, VIII, IX et X (t. I, Paris, 1897).

(3) W. Voigt, *Thermodynamik*, Bd. I, §§ 127, 128, 129 (Leipzig, 1903).

les mailles serrées envoloppent leur surface. L'étude microscopique montre qu'à cette congestion des capillaires, où les mitoses d'hématies sont fréquentes, se joint une hypertrophie des cellules folliculaires. Celles-ci forment autour de l'ovule une épaisse assise d'éléments, ayant l'aspect d'un épithélium glandulaire, papilleux, pénétrant dans le cytoplasme ovulaire. Dans leur partie profonde, ces cellules présentent de nombreuses inclusions, que tous leurs caractères dénotent comme identiques aux granules vitellins encore contenus dans l'ovule. On doit admettre que ces granules ont été directement englobés par les cellules folliculaires.

Généralement, au fur et à mesure que le processus atrophique s'accentue, l'ovule résorbé diminue de volume et se trouve peu à peu remplacé par un massif compact de cellules où les inclusions achèvent de s'évanouir par digestion, massif qui représente l'ensemble des éléments folliculaires, dont le cercle s'est peu à peu resserré, et qui sont venus se rejoindre au centre primitif de l'ovule disparu.

Parfois la résorption de l'ovule aboutit à son remplacement par un kyste aqueux volumineux, dont la paroi est encore formée par l'assise papilleuse des cellules folliculaires; et dans le liquide hyalin qui remplit la cavité on voit flotter un petit amas de cellules folliculaires devenues libres, arrondies et bourrées d'inclusions qui donnent tout à fait à ces éléments l'aspect classique des phagocytes repus (Cf. Körnchenkugeln dans la nymphose des Insectes).

Ainsi, le cytoplasme de l'ovule, où se sont primitivement élaborés les granules vitellins, se montre incapable de les digérer ultérieurement lui-même; ce fait est en opposition avec ce que l'on observe dans la résoption normale des réserves par les cellules mêmes où elles se sont accumulées (cellules adipeuses). En outre, cette résorption des ovules par les cellules qui normalement les nourrissent est un nouvel exemple des perturbations que des conditions spéciales peuvent amener dans la coordination de l'organisme, d'un revirement complet dans une lutte pour la vie entre les cellules, lutte dont le seul examen des conditions normales pourrait faire croire l'issue inéluctablement prédéterminée.

Ces faits méritaient d'être signalés, en raison de l'intérêt qui s'attache aux processus atrophiques et des nombreuses controverses soulevées à l'occasion de ces recherches d'une cytologie si minutieuse et d'une interprétation si délicate.

Sur un organisme nouveau, Blastulidium pædophthorum, parasite des embryons de Daphnies;

Par M. Ch. PÉREZ.

J'ai découvert, dans une petite mare des environs de Bordeaux (lagune de Gradignan), un organisme nouveau parasite de *Daphnia obtusa* Kurz.

Cet organisme est tout d'abord remarquable par sa très stricte électivité. Il est exclusivement parasite des œufs pondus et des tout jeunes embryons, dans la cavité incubatrice des individus parthénogénétiques. Soit meilleure protection physique, soit véritable immunité proprement dite, les œufs fécondés des vraies femelles sont indemnes de toute infection.

Au stade végétatif adulte, le parasite est constitué, à l'intérieur d'une mince membrane d'enveloppe, par un corps protoplasmique ellipsoïdal de 25 μ sur 20 μ, dont toute la partie centrale est occupée par une volumineuse vacuole pleine d'un liquide hyalin. Dans l'écorce protoplasmique sont régulièrement distribués de très nombreux noyaux, d'environ 2 μ, d'aspect vacuolaire, à membrane chromatique et à gros karyosome unique central.

La schizogonie, dont j'ai pu suivre tous les stades, débute par la division de l'écorce protoplasmique, primitivement continue, en autant d'éléments qu'il y a de noyaux; les cloisons de séparation sont radiales et dessinent en surface des champs polygonaux; de sorte que l'aspect du schizonte est tout à fait celui d'une blastula à vaste cavité de segmentation.

Cet organisme paraît devoir être rattaché, au moins jusqu'à plus ample informé, aux Sporozoaires de l'ordre des Haplosporidies (Caullery et Mesnil). Je l'appelle *Blastulidium pædophthorum* (n. g.; n. sp.).

L'épidémie a actuellement disparu; mais les Daphnies portent maintenant à l'extrémité de l'abdomen, fixés aux téguments dans le voisinage de la furca et des peignes, des parasites externes constitués par des ellipsoïdes de 35 μ sur 30 μ, et que l'on rencontre indifféremment sur les individus parthénogénétiques, les mâles et les femelles éphippiales. Enveloppés d'une membrane, ces parasites sont constitués

par une masse de protoplasme entièrement pleine, et des noyaux sont distribués dans toute son épaisseur, rappelant tout à fait ceux du parasite des œufs, à cela près qu'ils sont un peu plus gros.

Peut être ces formes externes doivent-elles être rattachées au cycle évolutif du Blastulidium (cf. forme amœbidienne externe du *Cœlosporidium chydoricola*, Mesnil et Marchoux).

Sur l'absorption du cuivre par la cuticule de la feuille de vigne;

Par M. GAYON.

M. Gayon, par des expériences directes, montre que la cuticule de la feuille de vigne, isolée et préparée par l'action de l'acide sulfurique concentré, absorbe bien le cuivre et le fixe énergiquement, comme Millardet et lui l'avaient dit en 1887. La réaction est indépendante des traces de substances charbonneuses qui pourraient rester de l'attaque des tissus par l'acide sulfurique.

Séance du 28 mai 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

M. le Dr Roux, sous-directeur de l'Institut Pasteur, et M. Volterra, de l'Université royale de Rome, sont élus membres honoraires.

La Société décide l'impression du mémoire de M. Cousin, qui a pour titre :

Démonstration d'un théorème sur certaines fonctions de n variables complexes.

Rapporteurs : MM. Duhem et Féraud.

Même décision au sujet du mémoire de M. Féraud, qui a pour titre :

Leçon sur les changements de variables.

Rapporteurs : MM. Cousin et Duhem.

Même décision au sujet du mémoire de M. Vigouroux, qui a pour titre :

Les Silicoaluminures.

Rapporteurs : MM. Barthe et Blarez.

M. Manville demande l'impression d'un mémoire qui a pour titre :

Sur la déformation finie d'un milieu continu.

Rapporteurs : MM. Duhem et Féraud.

M. Caubet demande l'impression d'un mémoire qui a pour titre :

**Liquéfaction des mélanges gazeux.
Groupe: anhydride carbonique et oxyde azoteux.**

Rapporteurs : MM. Boulouch et Duhem.

Sur les mélanges binaires qui peuvent donner des cristaux mixtes;

Par M. DUHEM.

Cette communication sera publiée dans le *Journal de Chimie Physique.*

Sur les mixtes d'iode et de soufre;

Par M. R. BOULOUCH.

Gay-Lussac admettait l'existence de plusieurs composés définis obtenus par la fusion de quantités convenables d'iode et de soufre; les chimistes qui partagent cette opinion signalent surtout les corps S^2I^2 et SI^6; pour d'autres, ces deux éléments ne peuvent donner

naissance qu'à des corps ayant des caractères analogues à ceux des alliages métalliques.

La détermination des lignes de fusion et de solidification de tels corps, à l'aide du dilatomètre, permet d'élucider complètement la question.

Les courbes obtenues pour chaque mixte, en portant la température en abscisses et le volume apparent en ordonnées, présentent à peu près toutes quatre portions distinctes :

1° Au-dessous de 65°5, une partie presque rectiligne qui monte vers les températures croissantes;

2° A 65°5, une partie perpendiculaire à l'axe des températures;

3° De 65°5 à une température t, une courbe qui se relève assez rapidement;

4° Au-dessus de t, une ligne sensiblement droite et souvent presque parallèle à la première.

Le simple aspect de ces courbes montre que tous les mélanges étudiés contiennent une certaine quantité d'eutectique qui fond à 65°5 et que la fusion de l'excès de solide ne se termine qu'à la température t de solidification.

Dès lors, si on porte en abscisses les concentrations $s = \frac{\text{masse du soufre}}{\text{masse totale}}$ et en ordonnées les températures de fusion et de solidification, la ligne de fusion est une parallèle à Os menée à la température de 65° 5; quant à la courbe de solidification, elle comprend :

1° Une ligne presque droite se détachant du point de fusion de l'iode pur ($s = 0$) et descendant, avec une sorte d'inflexion à 96°, vers les concentrations croissantes;

2° Deux lignes sensiblement droites se coupant à 96°, la première se détachant du point de fusion du soufre prismatique, tandis que le prolongement de l'autre passerait par le point de fusion du soufre octaédrique, toutes deux descendant vers les concentrations décroissantes.

L'intersection de ces deux courbes a lieu sur la ligne de fusion en un point d'eutexie dont l'abscisse $\sigma = 0{,}543$ et l'ordonnée $\theta = 65°5$ sont la concentration et le point de fusion de l'eutectique.

Le dilatomètre ne paraît donc pas mettre en évidence l'existence de cristaux mixtes, et, du côté du soufre, l'expérience directe conduit à la même conclusion, car on peut très facilement isoler vers 100°, de ces

mélanges opaques, des cristaux prismatiques parfaitement transparents et sans coloration étrangère, et moins aisément, à température plus basse, des cristaux colorés mais transparents de soufre octaédrique.

CONCLUSIONS

1° Le soufre et l'iode fondus ensemble ne donnent naissance ni à des composés définis, ni à des solutions solides;

2° Ils forment un eutectique dont la composition est 0,543 de soufre pour 0,457 d'iode et dont le point de fusion brusque est 65° 5.

Action du chlorure de silicium sur le gaz ammoniac;

Par MM. VIGOUROUX et HUGOT.

L'action du chlorure de silicium a été étudiée par Wöhler et Deville (1), qui obtenaient un azoture de silicium Si^2Az^3 en chauffant le corps formé dans la réaction précédente.

Schützenberger (2) dirigeait du gaz ammoniac sec jusqu'à saturation dans un ballon contenant du chlorure de silicium et obtenait une masse pulvérulente, de formule complexe, qui donnait avec l'eau un résidu de silice hydratée. Cette substance, qui, d'après Schützenberger, contenait du silicium, de l'azote, du chlore et de l'hydrogène, chauffée très longtemps au rouge vif dans un courant de gaz ammoniac, perdait son chlore et donnait naissance à un azoture de silicium hydrogéné.

Persoz (3) fit agir le gaz ammoniac sur le chlorure de silicium et considéra le corps obtenu comme un chlorure de silicium ammoniacal $SiCl^4,6AzH^3$.

Plus tard, M. Besson (4) mesura le volume de gaz ammoniac sec que peut absorber à *la température ordinaire* un poids déterminé de chlorure de silicium et arriva aux mêmes conclusions que Persoz.

(1) *Pogg. Ann.*, 102, p. 317.
(2) *C. R.*, 89, p. 644.
(3) *Ann. ch. phys.*, 44, p. 419.
(4) *C. R.*, 110, p. 240.

Gattermann (1) obtint dans la réaction de ces deux corps une poudre blanche qu'il considéra comme un diimidure de silicium $Si(AzH)^2$ ou silicocyamide $AzSiAzH^2$. Il se contenta de taire cette hypothèse sans donner de résultats d'analyses.

Enfin en 1899 M. Félix Lengfeld (2) reprit cette étude en faisant agir le chlorure de silicium sur le gaz ammoniac, tous deux dissous dans la benzine anhydre. L'opération s'effectuait dans un appareil qu'il ne décrit pas et qui était traversé par un courant d'hydrogène ou d'azote bien desséchés. De ses analyses il put tirer des conclusions et donner une formule définitive de la réaction. Nous discuterons plus loin sa méthode et ses résultats.

Nous avons repris cette étude en appliquant ici une méthode qui a servi à l'un de nous dans des travaux antérieurs (3). Elle présente l'avantage de pouvoir opérer sur les substances exactement pesées et de contrôler par la balance les transformations qu'elles subissent.

Du chorure de silicium pur et sec, conservé dans des tubes scellés, était introduit dans un appareil en verre, muni de deux robinets et composé de deux branches A et B. Un petit tube soudé sur le côté de la branche A permettait de faire entrer un volume déterminé de chlorure de silicium. Deux pesées de l'appareil donnaient le poids de chlorure de silicium employé. Le petit tube était alors fermé à la lampe. Cette branche A communiquait avec la branche B, également munie d'un robinet, par un tube étroit un peu étranglé et renfermant un tampon de verre pilé.

L'appareil étant mis en communication avec une source de gaz ammoniac pur et sec, on fait arriver ce gaz avec une lenteur extrême dans la branche A, placée dans un bain maintenu à une température toujours inférieure à — 50°. L'action du gaz ammoniac sur le chlorure de silicium dégageant une quantité de chaleur énorme, le gaz est amené par petites portions dans la branche A. Le thermomètre est surveillé pendant chaque opération, et un intervalle assez long est ménagé entre chaque addition de gaz ammoniac. On met, par exemple, sept à huit heures pour attaquer 1 gramme de chlorure de silicium.

Lorsque tout le chlorure de silicium est transformé, c'est-à-dire

(1) *Ber. der chem. Ges.*, 22, p. 194.
(2) *Amer. chem. Jour.*, juin 1899, p. 531.
(3) Hugot, *Ann. ch. phys.*, t. XXI, p. 5, 7e série 1900.

lorsqu'une nouvelle introduction de gaz ammoniac dans la branche A ne provoque plus de dégagement de chaleur, on fait liquéfier du gaz ammoniac dans cette partie de l'appareil toujours maintenue à très basse température.

Le gaz ammoniac liquide baigne ainsi une poudre blanche amorphe dont le volume est bien plus considérable que le volume primitif du chorure de silicium. Ce liquide est alors décanté à travers le tampon de coton de verre dans la branche B refroidie, puis redistillé de B en A. Il abandonne en B par évaporation une masse blanche fusible à + 7°, très soluble dans le gaz liquéfié. Cette filtration, suivie de distillation, est répétée un très grand nombre de fois. A chaque opération la masse recueillie en B augmente de volume.

Ainsi que le montreront les analyses ultérieures, ce corps fusible à + 7°, soluble dans le gaz ammoniac liquide, n'est autre chose que le chlorure d'ammonium ammoniacal $AzH^4Cl, 3AzH^3$, découvert par M. Troost.

Si on laisse dégager lentement le gaz ammoniac de cet appareil en maintenant la branche A à une température inférieure à 0°, il reste en A une poudre blanche amorphe insoluble dans le gaz ammoniac liquide et en B du chlorure d'ammonium pur.

L'augmentation de poids de l'appareil, lorsqu'il ne se dégage plus de gaz ammoniac de la branche A maintenue au-dessous de 0°, indique le poids de gaz ammoniac combiné. La branche B est détachée à la lampe du reste de l'appareil et il est facile de connaître le poids de chlorure d'ammonium qu'elle contient. Quant à la poudre blanche, elle est décomposée par l'eau en donnant de la silice et de l'ammoniaque libre.

Les premiers essais ont donné un corps contenant du chlore, mais les expériences ultérieures ont montré que cette proportion de chlore diminuait si les lavages au gaz liquéfié étaient prolongés. Cela indiquait que du chlorure d'ammonium n'était pas entraîné. Or, il est bon de faire remarquer qu'aucun changement de couleur ne prévient de la fin du lavage.

En présence de cette difficulté, on fit une série d'essais en opérant constamment sur un poids sensiblement égal de chlorure de silicium, et on chercha quel volume de gaz liquide était nécessaire pour que le lavage fût complet. On n'arrive à ce résultat qu'au bout de plusieurs jours.

De l'augmentation de poids de l'appareil, de l'analyse du chlorure

d'ammonium recueilli en B, de l'action de l'eau sur le corps amorphe resté en A, on conclut à la formule

$$SiCl^4 + 8AzH^3 = Si(AzH^2)^4 + 4AzH^4Cl.$$

Il s'est donc formé de l'amidure de silicium.

Mais cette réaction n'existe sous cette forme que si on opère au-dessous de zéro, et qu'à aucun moment on ne laisse la température s'élever au-dessus de ce point.

L'amidure de silicium est stable au-dessous de 0°; mais à partir de ce moment il perd lentement du gaz ammoniac, en donnant de l'imidure de silicium $Si(AzH)^2$.

$$Si(AzH^2)^4 = 2AzH^3 + Si(AzH)^2.$$

La décomposition est complète à 120°. Dans le vide, elle est un peu plus rapide; on ne recueille plus de gaz ammoniac au-dessus de 100°.

L'imidure de silicium ainsi formé est amorphe et très stable. On n'a pu le décomposer même en le chauffant dans le vide à la température voisine de la fusion du verre. Enfin il n'est pas possible de provoquer la réaction inverse, c'est-à-dire de fixer du gaz ammoniac sur l'imidure pour reproduire l'amidure.

L'amidure et l'imidure de silicium sont décomposés par l'eau en vertu des réactions.

$$Si(AzH^2)^4 + 2H^2O = SiO^2 + 4AzH^3.$$
$$Si(AzH)^2 + 2H^2O = SiO^2 + 2AzH^3.$$

Comme on le voit, on obtient par cette méthode, avec difficulté mais d'une façon certaine, de l'amidure de silicium pur exempt de chlorure d'ammonium.

C'est la première fois que ce corps a été isolé.

En effet, M. Félix Lengfeld, qui a indiqué la formule donnée plus haut, a effectué ses analyses sur un mélange de chlorure d'ammonium et d'amidure de silicium. La benzine, qui servait à laver la masse floconneuse obtenue, ne peut entraîner que le gaz ammoniac. Du reste, il a été obligé d'analyser une matière contenant de la benzine, ou encore de la dessécher et de la pulvériser rapidement dans un mortier. Mais,

comme nous l'avons dit plus haut, dans ces conditions le corps se décompose sous l'action de la chaleur et de l'humidité de l'air.

Enfin, pour confirmer ses résultats, il fit l'expérience suivante : Une molécule de chlorure de silicium fut dissoute dans 200 centimètres cubes de benzine et additionnée de 8 molécules de gaz ammoniac dissous dans 800 centimètres cubes de benzine. Après repos, 50 centimètres cubes du liquide clair furent prélevés. Il trouva qu'ils contenaient moins de 25 milligrammes de gaz ammoniac et pas du tout de silicium. Il considère la réaction comme pratiquement complète.

Quant à l'imidure de silicium dont il signale l'existence, il l'obtenait en chauffant dans un courant de gaz ammoniac à 85° la matière précédente fraîchement préparée, rapidement pulvérisée dans un mortier, puis séchée pendant vingt-quatre heures.

On voit également que M. Besson, en opérant à la température ordinaire, obtenait un mélange de chlorure d'ammonium et de l'amidure de silicium en partie décomposé. On a pu, en effet, par des pesées de l'appareil abandonné à lui-même pendant quelques heures à la température ordinaire, constater une augmentation de poids correspondant à peu près à $6AzH^3$.

Ces résultats sont absolument analogues à ceux que M. Joannis (1) a indiqués dans l'action du chlorure de bore sur le gaz ammoniac.

L'amidure de bore, étant un peu soluble dans le gaz ammoniac liquide, n'a pu être isolé du chlorure d'ammonium formé simultanément qu'en en perdant la majeure partie. Cette difficulté ne s'est pas présentée avec l'amidure de silicium, qui est complètement insoluble dans ce gaz liquéfié.

Contribution à l'étude des palladosulfocyanates;

Par M. H. LOISELEUR.

I. — Dans ses recherches sur les dérivés sulfocyaniques du platine, Buckton (Q.-J., *Chem. Soc.*, t. VII, p. 22, 1854) a décrit deux séries de sulfocyanates doubles : les sulfocyanoplatinates, sels platiniques correspondant à la formule $Pt(CAzS)^6M'^2$, et les sulfocyanoplatinites, sels

(1) *C. R.*, t. CXXXV, p. 1107.

platineux correspondant à la formule $Pt(CAzS)^4M'^2$; ces deux séries présentant entre elles les mêmes relations que les chloroplatinates $PtCl^6M'^2$ et les chloroplatinites $PtCl^4M'^2$.

S'inspirant de ces résultats, Croft (*Chemical News*, t. XVI, p. 53, 1867) annonça qu'il avait pu, en employant les mêmes méthodes de préparation, obtenir avec le palladium les sels potassiques correspondants. Toutefois, dans sa courte note, qui est la seule qui ait été publiée sur ces corps, il ne donne aucun résultat d'analyses ni aucune indication sur les méthodes permettant de déterminer leur composition.

Il était dès lors intéressant de reprendre ses recherches et de s'assurer tout d'abord par des analyses précises de l'existence même des deux séries de sels au maximum et au minimum annoncées par Croft.

Pour l'obtention du sel au minimum, on fait agir l'une sur l'autre deux solutions concentrées et chaudes de chloropalladite de potassium et de sulfocyanate de potassium. Après une assez forte concentration, la liqueur laisse déposer, par refroidissement, des cristaux d'un rouge grenat foncé, agissant sur la lumière polarisée d'une façon analogue au chloropalladite de potassium. Par une nouvelle concentration de l'eau mère, suivie de refroidissement, on obtient des cristaux incolores, nettement cristallisés en cubes, sans action sur la lumière polarisée, de chlorure de potassium.

C'est en traitant de même le chloropalladate de potassium par le sulfocyanate de potassium que l'on a obtenu le sel annoncé par Croft comme correspondant au sulfocyanoplatinate. Toutefois, en raison de la facilité avec laquelle le chloropalladate se dédouble au contact de l'eau en chlore et chloropalladite, il y avait lieu de prendre ici des précautions spéciales; à cet effet, on a versé une solution très concentrée et chaude de sulfocyanate de potassium sur le chloropalladate pulvérisé. Les cristaux rouge rubis qui se déposent par refroidissement sont ici mélangés de cristaux, de chlorure de potassium, dont on ne peut les séparer que par dissolution dans l'alcool. On peut ainsi avoir le sel à l'état de pureté.

Pour faire l'analyse de ces deux corps, on a dosé successivement le soufre, le palladium et le potassium.

La proportion de soufre a été déterminée en traitant à chaud les sels par l'eau régale. On transforme ainsi cet élément par oxydation en acide sulfurique que l'on dose à l'état de sulfate de baryum.

Pour avoir la teneur en palladium et potassium, on décompose les sels par l'acide sulfurique. Le palladium reste à l'état métallique et le potassium à l'état de sulfate. On sépare par dissolution dans l'eau chaude.

On obtient ainsi les résultats suivants en face desquels nous avons placé les nombres théoriques correspondant aux formules $Pd(CAzS)^4K^2$ pour le premier, $Pd(CAzS)^6K^2$ pour le second.

Sel préparé en partant du chloropalladite

	TROUVÉ	CALCULÉ
S.	31,40	30,78
Pd.	25,90 — 25,43	25,45
K.	18,81	18,80

Sel préparé en partant du chloropalladote

		CALCULÉ PAR LES FORMULES	
	TROUVÉ	$Pd(CAzS)^6K^2$	$Pd(CAzS)^4K^2$
S.	30,50	36,10	30,78
Pd.	24,61	19,89	25,45
K.	18,23	14,69	18,79

Ces nombres montrent nettement que le sel palladique annoncé par Croft n'existe pas et que l'action du sulfocyanate de potassium sur les sels complexes du palladium fournit toujours, quel que soit le degré d'oxydation de ces derniers, le même composé. Ce composé, correspondant par sa composition aux chloropalladites, aux palladonitrites, aux palladooxalates, aux palladocyanures, etc., doit, d'après cela, porter le nom de palladosulfocyanate de potassium.

Ces résultats sont en parfait accord avec ce fait que le palladium donne difficilement naissance à des composés au maximum ; alors que, dans le cas du platine, les composés platiniques constituent la série la plus stable, dans le cas du palladium, c'est au contraire la série palladeuse qui présente le maximum de stabilité.

II. — Le sel de potassium ainsi préparé peut servir de point de départ à l'obtention de toute une série de palladosulfocyanates.

Il suffit en particulier de traiter une solution concentrée et chaude de palladosulfocyanate de potassium, de couleur rouge foncé, par celle d'une quantité strictementéquivalente d'azotate d'argent pour en obtenir la complète décoloration, en même temps qu'un précipité caillebotté de couleur brique se précipite et se dépose.

Ce corps, complètement insoluble dans l'eau, correspond à la formule du palladosulfocyanate d'argent: $Pd(CAzS)^4Ag^2$, si bien que la réaction peut se formuler :

$$Pd(CAzS)^4K^2 + 2AzO^3Ag = Pd(CAzS)^4Ag^2 + 2AzO^3K.$$

Ici le dosage du soufre a été obtenu d'une façon différente : en portant au rouge un mélange du sel, de salpêtre et de carbonates alcalins.

Si l'on chauffe le palladosulfocyanate au rouge sombre, dans un courant d'hydrogène, on en détermine la décomposition en argent et palladium. De là la possibilité d'obtenir le poids total de ces deux éléments correspondant à un poids déterminé de matière. En reprenant le résidu par l'acide azotique, on peut ensuite y doser l'argent à l'état de chlorure.

ANALYSE

	TROUVÉ	CALCULÉ
S	23,07	23,11
Pd + Ag	59,48	58,12
Ag	38,77	38,98

Sur la coloration de la colophane.
III. Action des métaux usuels.

Par M. J. LABATUT.

La coloration que prend la colophane chauffée dans des vases en verre, aux températures habituellement réalisées dans les appareils de distillation de la gemme, dépend, nous l'avons vu, de l'atmosphère gazeuse au sein de laquelle elle est chauffée. Dans les conditions

ordinaires, où c'est l'air qui surmonte la colophane, la coloration est due à l'oxygène. Nous avons étudié les conditions plus ou moins favorables à l'action de ce gaz, et nous avons montré que sous cette influence on passait très facilement d'une colophane claire à un brai noir, du premier au dernier échelon de l'échelle américaine.

Dans l'industrie, la colophane ne s'obtient pas dans des appareils en verre; c'est généralement le cuivre et quelquefois le fer qui servent à la fabrication des alambics de distillation. Il y a donc lieu de rechercher si le contact de ces métaux avec la colophane exerce une influence sur la coloration de cette dernière.

On sait que la colophane dissout les oxydes métalliques; depuis longtemps les plombiers se servent de résine pour décaper les métaux qu'ils veulent souder. Si donc la surface intérieure de l'alambic est oxydée, la colophane dissoudra la couche d'oxyde. Deux questions se posent donc : si le métal n'est pas oxydé, sera-t-il attaqué par la colophane? de plus, cette attaque de l'oxyde ou du métal entraîne-t-elle la coloration de la colophane?

MM. Vèzes et Chadu (1), en chauffant au contact de l'air des poids égaux de colophane dans des creusets en fer, en cuivre, en aluminium, pendant le même temps, ont constaté que la colophane que l'on retirait de ces creusets présentait des colorations plus ou moins foncées suivant la nature du métal constituant le creuset. Le métal paraît donc, dans ces conditions, avoir une action sur la couleur de la colophane.

Ces expériences ont été faites au contact de l'air : je me suis proposé de voir quelle était l'action des métaux usuels sur la colophane, à l'abri de l'oxygène. Pour cela, dans quatre tubes de verre, j'ai introduit des poids égaux de colophane claire des Landes; dans l'un des tubes j'ai placé du fer, dans l'autre du cuivre, dans le troisième de l'aluminium, le quatrième devant servir de témoin.

Les métaux étaient introduits sous forme de fils que l'on décapait soigneusement, en les frottant d'abord avec de la toile émeri qui enlevait la plus grande partie de l'oxyde recouvrant leur surface, ensuite avec du papier à filtres imbibé d'acide chlorhydrique étendu; enfin on essuyait la surface des fils avec du papier sec, jusqu'à ce que le frottement ne laisse plus aucune trace noire.

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (séance du 5 mars 1903).

La longueur de ces fils était déterminée de telle façon que la surface du métal en contact avec la colophane fût la même, un décimètre carré. On mesurait avec précision le diamètre du fil et on calculait la longueur nécessaire. Les fils étaient enroulés en serpentin.

Pour permettre une comparaison nette entre les quatre échantillons de colophane, sans être gêné par la présence du serpentin, on avait pratiqué à mi-hauteur du tube un léger étranglement ne permettant pas le passage du fil métallique. Lorsqu'on voulait comparer la coloration des colophanes, il suffisait de retourner les tubes, la colophane s'écoulait à la partie inférieure, le serpentin restait au-dessus. On pouvait comparer ainsi facilement les couleurs des diverses colophanes.

Ces dispositions étant prises, on chassait l'air des tubes, on les remplissait d'azote et on scellait au chalumeau.

Les quatre tubes ont été chauffés pendant *dix jours* dans un même bain à 140°. Au bout de ce temps, l'aspect des tubes a montré qu'il n'existait aucune différence entre les couleurs de la colophane chauffée au contact des métaux et celle du tube témoin.

Cette expérience nous permet donc d'énoncer la conclusion suivante : *A l'abri de l'oxygène, le cuivre, le fer, l'aluminium, chauffés au contact de la colophane, sont sans action sur sa couleur.*

L'expérience précédente, faite dans des conditions tout à fait semblables, mais en remplaçant la colophane par de la gemme, n'a permis de constater aucune différence dans la couleur de la gemme chauffée au contact des métaux, et celle du tube témoin.

Donc, que les appareils dans lesquels on chauffe la colophane ou la gemme soient en verre ou en métal, que ce soient des appareils de laboratoire ou des alambics industriels, dans la fabrication de la colophane, la cause unique de la coloration, C'EST L'OXYGÈNE.

Séance du 11 juin 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Manville, qui a pour titre :

Sur les déformations finies d'un milieu continu.

Rapporteurs : MM. Duhem et Féraud.

M. Sauvageau demande l'impression d'un Mémoire qui a pour titre :

Sur les espèces du groupe du « Sphacelaria cirrosa » et sur leurs variations.

Rapporteurs : MM. Devaux et Ch. Pérez.

Connexions particulières du sterno-hyoïdien et du stylo-hyoïdien chez une Girafe (*Camelopardalis girafa*, Gm.)

Par M. J. CHAINE.

Chez la Girafe (*Camelopardalis girafa,* Gm.) le sterno-hyoïdien est un muscle excessivement long, plat et rubané, de trois centimètres environ de largeur seulement; comme partout, il se dirige de bas en haut parallèlement à la trachée artère. A sa partie supérieure, le sterno-hyoïdien se continue par une aponévrose d'insertion, beaucoup plus étroite que le muscle lui-même; cette aponévrose dont la longueur ne dépasse pas trois à quatre centimètres, s'attache sur le bord inférieur du corps de l'hyoïde. Le muscle est innervé par les branches antérieures des nerfs cervicaux.

Le stylo-hyoïdien se dirige obliquement de dehors en dedans et d'arrière en avant; il croise le muscle digastrique qui est situé en entier sur sa face interne, disposition qui se rencontre d'ailleurs chez la très grande majorité des Ruminants (1). Ce muscle est innervé par un rameau du nerf facial.

Les insertions supérieures du stylo-hyoïdien se font sur le sommet de l'apophyse styloïde, par l'intermédiaire d'un tendon arrondi qui occupe le tiers supérieur de la longueur du muscle; les insertions inférieures présentent des caractères particuliers que je n'ai encore

(1) Chez une Gazelle dorcas (*Gazella dorcas,* Pall.) j'ai observé un cas de division du stylo-hyoïdien en deux muscles semblables, le digastrique traversait la boutonnière formée par ces deux faisceaux, boutonnière qui, dans ce cas, s'étendait depuis l'appareil hyoïdien jusqu'à l'apophyse styloïde (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* 18 janvier 1903).

rencontrées chez nul autre Vertébré. Des deux côtés, le stylo-hyoïdien se fixait en partie sur la face externe et le bord inférieur du corps de l'hyoïde, tandis que le reste du muscle venait se confondre avec la portion musculaire du sterno-hyoïdien. Ces insertions étaient un peu différentes des deux côtés; tandis qu'en effet les deux portions du stylo-hyoïdien, celle qui se fixait sur l'hyoïde et celle qui se continuait avec le sterno-hyoïdien, étaient contiguës à droite, elles constituaient, au contraire, deux faisceaux distincts du côté gauche.

Que conclure de ces rapports spéciaux entre ces deux muscles? Est-ce là une disposition normale, ou bien ai-je eu affaire à une anomalie? Cette disposition étant symétrique chez le sujet que j'ai étudié, il me serait nécessaire d'effectuer les mêmes recherches sur une autre Girafe pour pouvoir me former une opinion bien assise. Cependant je ferai remarquer que les auteurs qui ont étudié la myologie de la Girafe ne signalent rien à ce sujet. Lavocat (1) qui a écrit un important travail sur cette question, ne décrit pas ces rapports qui l'auraient certainement frappé; cet auteur, après avoir énuméré les muscles de la région hyoïdienne, ajoute même *chez la Girafe, ces muscles moteurs de l'hyoïde sont essentiellement disposés comme chez les Quadrupèdes en général.* Ces faits tendraient à faire penser que la disposition que je viens de décrire ici n'est qu'accidentelle.

Histologie de l'organe de Kœhler et ses modifications;

Par M. A. GRUVEL.

L'organe de Kœhler, placé à la base et au centre des écailles des Pollicipes, est formé par une réunion de cellules, tantôt unies en ganglions véritables *(P. cornucopia)*, tantôt dissociées et unies seulement par leurs prolongements *(P. elegans)*. Leur innervation venue du manteau et s'irradiant jusqu'à la surface des écailles démontre que l'on a affaire à un organe sensoriel, destiné à renseigner l'animal sur

(1) LAVOCAT, *Nouvelles recherches sur les muscles de la Girafe* (*Mémoires de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse*, t. X, 7e série, 1878).

les changements physiques du milieu ambiant. Déjà dans les écailles de la partie supérieure du pédoncule, il se dissocie, ne présentant plus qu'une seule cellule à la base. Cette cellule disparaît, et dans les plaques vraies, le nerf périphérique s'atrophie, disparaît à son tour, ne laissant plus, pour indiquer sa place, que le canalicule percé dans la chitine dont nous comprenons nettement la valeur morphologique. L'étude complète paraitra ultérieurement dans les *Nouvelles Archives du Muséum*.

Sur la coloration de la Colophane.
IV. Conditions nécessaires pour la fabrication de la colophane incolore.

Par M. J. LABATUT.

Dans les communications précédentes, j'ai montré que l'oxygène est la cause unique de la coloration de la colophane, dans les conditions qui sont habituellement réalisées dans la fabrication de ce corps. Pour fabriquer des colophanes incolores, la condition nécessaire et suffisante sera donc d'opérer à l'abri de ce gaz.

Cette condition, très simple à énoncer, se réalise difficilement en pratique. C'est qu'en effet l'air qui entoure les appareils tend toujours à pénétrer à l'intérieur; le plus petit orifice suffit pour cela. Aussi, dans les laboratoires, on sait quels soins et quelle complication d'appareils entraîne la préparation des corps solides qui doivent être obtenus à l'abri de l'air. Une méthode très employée pour éviter l'oxydation de ces corps consiste à faire circuler constamment autour d'eux un courant de gaz inerte. Dans ces conditions, l'air qui pénètre dans l'appareil est entraîné par le courant gazeux et l'atmosphère intérieure n'en contient jamais que des quantités très faibles. La même méthode est employée dans l'industrie, mais le contact de l'air n'est jamais évité complètement : ce n'est là qu'une question de plus ou de moins.

Si nous nous reportons à l'étude que nous avons faite de l'action de l'oxygène sur la colophane, nous voyons que la couleur varie comme la quantité d'oxygène absorbé. Cette absorption, et le changement de couleur qui en résulte, se font avec des vitesses très différentes au

commencement et à la fin de l'attaque. Si l'on part d'une colophane très claire, on observe au début une action très rapide, et on passe très vite d'une colophane pâle à une colophane moins pâle.

Ayant chauffé, par exemple, 1 gramme de colophane claire (WW) à 140°, dans une atmosphère d'oxygène, nous avons constaté que la quantité d'oxygène absorbé était:

			cc
Pendant la	1re	demi-heure, de	5,2
—	2e	—	4,4
—	3e	—	3,8
—	4e	—	3,2
—	...	—	...
—	10e	—	1,8

On voit donc que, dans la fabrication des colophanes, il faudra éviter la présence de l'oxygène avec d'autant plus de soin que l'on voudra obtenir des colophanes plus claires.

Cette condition n'est généralement pas réalisée dans la préparation actuelle de la colophane. Nous avons vu en effet que l'oxygène produisant la coloration était amené :

1° Par l'air au contact duquel se trouve chauffée la colophane;

2° Par la gemme, qui a absorbé une quantité plus ou moins grande d'oxygène avant d'être introduite dans les appareils de distillation.

Nous allons étudier successivement ces deux points.

I. — Dans la plupart des appareils employés dans les Landes, la fabrication de la colophane se fait au contact de l'air qui agit sur elle soit pendant la coulée, soit pendant la distillation même.

Lorsque la distillation de la gemme est à peu près terminée, lorsqu'il ne passe plus d'essence dans le serpentin, on élève la température pour éliminer la plus grande partie de l'essence et de l'eau qui restent dans l'alambic : on cuit la colophane. On ouvre bientôt un trou de coulée à la partie inférieure, et la colophane, portée à une température très élevée (au moins 150°), s'écoule à l'air, passe dans des filtres, et finit par se réunir dans un bassin où on la laisse refroidir légèrement avant de l'introduire dans les fûts que l'on livre au commerce. La colophane se trouve pendant tout ce temps dans des conditions très favorables à son oxydation. Elle est à une température

très élevée et présente à l'air une très grande surface; nous avons vu que la vitesse d'absorption de l'oxygène était d'autant plus grande que la température était plus élevée, et que la surface de contact était plus grande.

Il serait donc nécessaire, pour obtenir des colophanes pâles, d'effectuer la coulée à l'abri de l'air, dans des récipients clos, dont l'air aurait été chassé par un gaz sans action sur la colophane, par exemple par un mélange d'azote, d'oxyde de carbone et de gaz carbonique que l'on pourrait facilement préparer à l'usine même, en faisant passer de l'air sur une longue colonne de charbon chauffé au rouge.

Pendant la distillation de la gemme, l'alambic contient de l'air, comme nous l'avons vérifié par une expérience directe. Par suite, l'oxygène de cet air exerce une influence sur la coloration de la colophane obtenue. Toutes choses égales d'ailleurs, cette coloration sera moindre si la vitesse de distillation est très grande, si la température est aussi basse que possible, si la surface de contact est petite, enfin si la masse chauffée est très grande. L'expérience a montré l'importance de ces dispositions; aussi dans les appareils perfectionnés de distillation de la gemme, dans les appareils dits à la vapeur, s'est-on efforcé de les réaliser. Mais ces appareils sont très compliqués et, par suite, très coûteux; on arriverait à un résultat encore meilleur à l'aide du simple alambic chauffé à feu nu, si l'on empêchait l'entrée de l'air en faisant constamment circuler dans l'alambic un courant de gaz inerte, tel que le mélange signalé plus haut.

II. L'oxygène est amené par la gemme. Nous avons démontré que la gemme absorbe l'oxygène de l'air. Donc, la gemme exposée à l'air sur la carre, dans les pots, dans les barques, va absorber ce gaz. Les conditions d'absorption de l'oxygène par la gemme étant les mêmes que celles qui sont relatives à la colophane, nous voyons que c'est le séjour de la gemme sur la carre qui aura de beaucoup l'importance la plus grande au point de vue de la quantité d'oxygène absorbé. En effet, lorsque le résinier vient de revivifier la carre, on voit l'exsudation se produire, des gouttelettes brillantes perlent sur la blessure fraîche, grossissent plus ou moins rapidement, et, entraînées par leur poids, glissent sur la carre en s'étalant sur la surface parcourue. Bientôt toute la carre est recouverte d'une mince couche de

gemme qui s'écoule lentement vers le pot. Comme on le voit, il serait difficile d'obtenir un contact plus intime entre la gemme et l'air. Plus une gemme sera restée longtemps sur la carre, plus cette gemme contiendra d'oxygène et, par suite, plus les produits secs seront colorés.

L'expérience de tous les jours confirme ces résultats. En effet, le temps pendant lequel la gemme reste ainsi en couche mince au contact de l'atmosphère dépend de deux conditions : 1° la longueur de la carre; 2° la vitesse d'écoulement de la gemme. Cette vitesse dépend essentiellement de l'abondance plus ou moins grande de l'exsudation : plus le pin fournit de gemme en un temps donné, plus cette gemme tombe rapidement le long de la carre. Or, au printemps, la carre n'a qu'une longueur très faible, l'exsudation est très abondante, la gemme ne restera donc qu'un temps relativement court au contact de l'air. En automne, la carre s'est élevée de 60 à 70 centimètres, la production de la gemme par le pin s'est fort ralentie, la durée d'exposition à l'air est beaucoup plus grande. L'expérience montre que, toutes choses égales d'ailleurs, au printemps les produits secs sont bien moins colorés qu'en automne.

En Amérique, les résiniers font monter la carre pendant quatre ans, le récipient restant immobile; le temps pendant lequel la gemme reste sur la carre va donc en augmentant de la première à la quatrième année. Les colophanes obtenues ont des couleurs de plus en plus foncées : pendant la première année, la couleur de la colophane varie de WW à M; pendant la deuxième, de K à G; pendant la troisième, de F à D; enfin, pendant la quatrième année, les produits secs obtenus se classent entre les lettres C et A de l'échelle américaine; aussi, à partir de ce moment, l'exploitation est-elle abandonnée.

On peut objecter que cette carre qui monte, cette blessure qui persiste, fatigue l'arbre et modifie la nature de son exsudation. Il n'en est rien : ce qui montre bien nettement l'influence de ce contact intime de la gemme avec l'air, c'est que l'on améliore notablement la qualité des produits fournis par un arbre si, sans rien changer aux autres conditions de son exploitation, on diminue simplement le chemin parcouru par la gemme, de son point d'exsudation au récipient qui la reçoit.

C'est ainsi que Hugues, le distillateur de Tarnos, qui a eu le premier l'idée de diminuer le séjour de la gemme sur la carre en

rendant mobile le récipient dans lequel elle tombe, réalisa un grand perfectionnement dans la préparation des produits résineux. Les colophanes obtenues depuis lors dans les Landes sont, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup plus claires que celles que l'on obtenait auparavant.

De même le Dr Charles H. Herty, par des essais récemment effectués dans une forêt américaine(1), a montré que si l'on veut obtenir, pendant chacune des quatre années d'exploitation, des colophanes claires (WW. à M) semblables à celles que fournit pendant la première année seulement la méthode actuellement employée en Amérique, il suffit d'installer sur la carre un pot semblable à celui dont se servent les résiniers landais, et que l'on remontera au commencement de chaque saison.

C'est encore le procédé de Hugues qui est généralement employé dans les Landes. Chaque année, en février ou mars, le résinier relève le pot et le fixe à la partie supérieure de la carre. Comme le montre la couleur différente des colophanes obtenues avec les gemmes de printemps et les gemmes d'automne, il y aurait avantage à diminuer encore le séjour sur la carre par un relèvement plus fréquent du pot. Mais ce déplacement augmente beaucoup le travail déjà si pénible du résinier; aussi se contente-t-on d'élever le pot seulement au commencement de chaque saison.

On a cherché à simplifier autant que possible le mode de suspension du pot de façon à rendre son déplacement plus facile; mais jusqu'à présent, aucun des systèmes que l'on a proposés ne paraît être entré dans la pratique.

Le meilleur mode de récolte serait évidemment celui qui éviterait tout contact entre l'air et la gemme : la récolte en vase clos. Mais ce procédé paraît présenter, pour le moment du moins, des difficultés pratiques difficiles à surmonter. Néanmoins, les faits que nous venons d'exposer montrent que si l'on veut faire produire aux pins landais des colophanes très claires, c'est de ce côté que devra porter principalement l'effort des chercheurs.

(1) *A new Method of Turpentine orcharding.* — Washington. Government printing Office, 1903.

Séance du 25 juin 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Caubet, qui a pour titre :

Liquéfaction des mélanges gazeux
Groupe : anhydride carbonique et oxyde azoteux.

Rapporteurs : MM. Boulouch et Duhem.

Même décision au sujet du Mémoire de M. Sauvageau, qui a pour titre :

Sur les espèces du Sphacelaria cirrosa
et sur leurs variations.

Rapporteurs : MM. Devaux et Ch. Pérez.

M. le Dr Charles-H. Herty, chargé d'une mission par le Gouvernement américain, à l'effet d'étudier l'industrie résinière dans les Landes, assiste à la séance, et, sur l'invitation du Président, donne quelques détails sur le nouveau mode de récolte de la gemme qu'il cherche à faire entrer dans les habitudes des résiniers américains. Ce procédé est à peu près calqué sur celui qui est depuis longtemps en usage dans les Landes.

Observations au sujet d'un monstre monosomien;

Par M. J. CHAINE.

Je me propose de décrire ici seulement les caractères extérieurs d'un monstre monosomien, me réservant d'en faire une étude anatomique complète dans un prochain travail. La rareté des dissections de sujets de cette nature me faisant un devoir de recueillir au passage cette observation et d'en donner une description aussi exacte que possible.

Le monstre dont il s'agit ici est un jeune poussin, qui, d'après ses caractères extérieurs, semble devoir être rangé dans le genre des *opodymes* de la famille des *monosomiens*, dans la classification établie par I. Geoffroy Saint-Hilaire. Les monosomiens sont des monstres doubles chez lesquels il n'existe qu'un corps unique surmonté de deux têtes plus ou moins confondues entre elles; quant aux opodymes, ils ont la tête unique, en arrière, mais séparée, en avant, en deux faces distinctes à partir de la région oculaire.

Le poussin objet de cette note, possède un corps qui, *extérieurement,* est semblable à celui d'un petit poulet; jusqu'à la partie supérieure du cou, rien ne semblerait faire présumer que l'on a affaire à un être monstrueux. Je n'insisterai donc pas davantage sur la description du corps pour en arriver de suite à celle de la tête. — En arrière, on ne distingue qu'une tête unique; en avant, au contraire, il existe deux faces soudées l'une à l'autre, suivant une ligne verticale. Les deux bouches sont bien développées et situées de part et d'autre de cette ligne de soudure. Les mandibules sont normalement constituées et sont distinctes l'une de l'autre jusqu'à leur base, l'union des deux faces ne commençant, en effet, ici qu'au niveau de la base des becs. Les maxillaires supérieurs paraissent également normaux comme constitution, mais leurs rapports sont un peu différents de ce qu'ils sont chez l'être bien constitué. Au lieu de recouvrir la mandibule, ils sont déjetés de côté, laissant celle-ci complètement à nu; il en résulte que si ce jeune poulet avait vécu, il n'aurait pas pu se nourrir. Il existe trois yeux, deux latéraux et un médian. Les yeux latéraux sont situés un de chaque côté de cette tête difforme; ils possèdent chacun des rapports et un aspect normaux. L'œil médian semble commun aux deux têtes, il est situé en avant, dans l'angle dièdre que les deux faces forment entre elles par leur réunion, au-dessus du point d'union de la base des becs; la fente palpébrale au lieu d'être horizontale est verticale, ce qui donne à cet œil un aspect assez bizarre. La ligne de soudure des deux faces passe par l'œil médian et par le point d'union de la base des becs.

Le sujet dont il s'agit ici n'a pas vécu; il a été découvert par l'éleveur qui, à l'époque de la naissance, a brisé la coquille de l'œuf pour faciliter l'éclosion du poussin, comme cela se pratique d'ailleurs journellement, à chaque couvée, pour les éclosions tardives. Je crois devoir ajouter que tous les monstres monosomiens, du genre opo-

dyme, ne sont pas destinés à mourir dès leur naissance; certains peuvent fort bien vivre, et je citerai à ce propos le cas d'une vache qui, depuis quelque temps, est régulièrement exhibée aux grandes foires de Bordeaux des mois de mars et d'octobre, dans un établissement qui semble s'être fait une spécialité de ce genre de spectacle. Il y a deux ans que j'ai vu cette vache pour la première fois, et elle était parfaitement adulte; d'ailleurs, d'après la personne qui la présente, elle serait âgée de quatre ans.

Le corps de cette vache monstrueuse est semblable à celui d'une vache normale jusqu'à la partie supérieure du cou; la tête seule est difforme. La tête, en effet, est unique en arrière et présente en avant deux faces distinctes, soudées à partir de la région oculaire; mais ici, la séparation des deux faces est moins accentuée que chez le poulet que j'ai décrit plus haut. La duplicité ne porte pas sur la mâchoire inférieure qui est semblable à celle d'une vache ordinaire; il existe par contre deux mâchoires supérieures et deux mufles très rapprochés l'un de l'autre, quoique nettement séparés. A la rencontre des deux faces, vers le front se trouve un œil médian, assez petit, ne paraissant pas servir à la vue; il est clos par des paupières qui ne sont jamais agitées par aucun mouvement. Au-dessus de cet œil est une corne plus petite que celles qui sont situées de chaque côté de la tête, au-dessus de chacun des autres yeux. Cette vache ne paraît nullement incommodée de son infirmité; il est à remarquer qu'elle rumine constamment, et que ses mouvements de rumination sont semblables à ceux d'une vache ordinaire.

Considérations sur la stabilité et, particulièrement, sur la stabilité des corps élastiques;

Par M. P. DUHEM.

I

La détermination expérimentale des grandeurs qui caractérisent un milieu élastique, isotrope ou cristallisé, est si complexe que les physiciens accueillent volontiers, au sujet de ces grandeurs, tout renseignement antérieur à l'expérience. De ce nombre, sont les diverses inégalités que fournissent les considérations de stabilité.

Il est, en effet, certaines stabilités que, semble-t-il, les milieux naturels ne peuvent manquer de présenter. Ainsi, on peut regarder comme certain que tout corps élastique réel, soumis uniquement à des actions superficielles et maintenu à une température invariable, demeure en équilibre stable lorsqu'on fixe la surface qui le limite, ou bien encore lorsque la pression qu'il supporte est uniforme et constante. Toute *condition nécessaire* pour assurer cette stabilité s'impose aux diverses grandeurs dont dépend l'élasticité du milieu.

Malheureusement, de telles conditions nécessaires sont malaisées à obtenir. Le théorème classique de Lagrange et de Lejeune-Dirichlet nous donne seulement, par le minimum du potentiel total, une *condition suffisante* pour la stabilité.

D'ailleurs, pour un milieu élastique, même lorsque les masses élémentaires qui le composent sont soustraites à l'action de toute force, que les actions extérieures, purement superficielles, se réduisent à une pression uniforme et constante, ou bien encore que la surface limite est immobile, il est malaisé de donner les conditions nécessaires et suffisantes pour que le potentiel soit minimum.

Ces conditions peuvent être découvertes dans le cas où l'état d'équilibre considéré est l'état homogène où se trouve le milieu soustrait à l'action de toute force. Le potentiel interne du milieu infiniment peu déformé à partir de cet état a pour valeur

$$\mathcal{F} = \int \Phi(T, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)\, dm, \tag{1}$$

dm étant une des masses élémentaires du milieu, et ε_1, ε_2, ε_3, γ_1, γ_2, γ_3 ayant même sens que dans une précédente communication (¹). La quantité

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_1}E_1 + \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_2}E_2 + \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_3}E_3 + \frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_1}G_1 + \frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_2}G_2 + \frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_3}G_3\right)^{(2)},$$

où (2) représente un carré symbolique, doit être une forme quadratique définie positive de E_1, E_2, E_3, G_1, G_2, G_3, pour le cas particulier où

$$\varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_2 = 0, \quad \varepsilon_3 = 0, \quad \gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 = 0, \quad \gamma_3 = 0.$$

(¹) *Sur les conditions nécessaires pour la stabilité initiale d'un milieu vitreux* (*Procès-verbaux*, séance du 2 avril 1903).

Si l'on admet que cette condition est encore vérifiée quels que soient les ε_i, γ_i, le critérium de Lejeune-Dirichlet prouve que le milieu, soumis à des actions purement superficielles, demeure en équilibre stable lorsque sa surface est immobile.

Pour un milieux vitreux, la condition précédente équivaut aux inégalités

$$\mu > 0, \qquad 3\lambda + 2\mu > 0. \tag{2}$$

II

M. Liapounoff a montré de quelle manière on pouvait, dans certains problèmes, obtenir des conditions indispensables pour la stabilité de l'équilibre. Dans le cas qui nous occupe, les conclusions que l'on peut établir avec la rigueur dont M. Liapounoff nous a tracé des modèles sont très peu nombreuses. Voici quelles sont ces conclusions :

1° En milieu infiniment peu déformé, on a

$$\Phi = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2,$$

φ_0, φ_1, φ_2 étant des formes homogènes en ε_i, γ_i qui ont pour degrés respectifs 0, 1 et 2.

Si la forme φ_2 était une forme définie négative, l'état du milieu ne saurait demeurer stable lorsque les diverses parties de la surface terminale sont maintenues immobiles.

En particulier, un milieu vitreux serait sûrement instable dans ces conditions si l'on avait à la fois les deux inégalités

$$\mu < 0, \qquad 3\lambda + 2\mu < 0. \tag{3}$$

2° *Un milieu vitreux illimité, homogène, dont les régions infiniment éloignées sont maintenues immobiles, serait en équilibre instable si l'on avait les deux égalités*

$$\lambda + 2\mu < 0, \qquad \mu < 0. \tag{4}$$

Ces propositions sont vraies aussi bien pour les milieux visqueux que pour les milieux non visqueux.

III

Nous avons annoncé, dans une précédente note (1), que les méthodes de M. Liapounoff permettaient d'obtenir d'autres renseignements plus détaillés; mais nous avons ajouté que les démonstrations par lesquelles ces renseignements étaient obtenus prêtaient à une objection.

Cette objection a sa source dans l'adoption d'un postulat que l'on peut formuler ainsi :

Si, pour certaines données initiales, les équations du mouvement d'un système admettent une intégrale toujours infiniment petite, les équations des petits mouvements du système admettent, pour les mêmes données initiales, une intégrale qui ne diffère jamais de la précédente que d'un infiniment petit au moins du second ordre.

Quelque vraisemblable que paraisse ce postulat, implicitement admis dans une foule de recherches sur la stabilité, il n'est point démontré rigoureusement sauf dans le cas où, à partir de l'état d'équilibre initial, la variation seconde du potentiel est une forme définie positive; nous l'avons alors justifié (2).

Moyennant ce postulat, on peut établir les théorèmes suivants :

1° *La première des deux propositions démontrées au* n° II *peut s'étendre au cas où une partie de la surface du milieu serait déformable et soumise à une pression uniforme et invariable.*

2° *Si l'on a, en un milieu vitreux, les deux conditions*

$$3\lambda + 2\mu \leqq 0, \qquad \mu \leqq 0, \tag{5}$$

dont l'une au moins ne se réduit pas à une égalité, le milieu ne peut demeurer en équilibre stable, lorsque les diverses parties de sa surface terminale sont maintenues immobiles, ou soumises à une pression invariable.

3° *Si un milieu vitreux est homogène, illimité, et si les parties infini-*

(1) *Sur les conditions nécessaires pour la stabilité initiale d'un milieu vitreux* (*Procès-Verbaux*, séance de jeudi 2 avril 1903).

(2) *Stabilité et Viscosité* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 6e série, t. III, 1903).

ment éloignées sont maintenues immobiles, ce milieu ne peut être en équilibre stable dans le cas où l'on a l'une ou l'autre des inégalités

$$(6) \qquad \lambda + 2\mu < 0, \qquad \mu < 0.$$

Ces propositions diverses sont également vraies, que le corps élastique considéré soit visqueux ou non visqueux.

IV

Un milieu élastique est soumis à deux sortes d'actions extérieures :

1° Une action $X\,dm$, $Y\,dm$, $Z\,dm$ appliquée à chaque masse élémentaire dm.

2° Une force $P_x dS$, $P_y dS$, $P_z dS$ appliquée à chaque élément dS de la surface.

Dans ces conditions, il prend un certain état d'équilibre; le point dont les coordonnées en l'état pris pour origine étaient a, b, c, a maintenant pour coordonnées $x = a + \xi$, $x = b + \eta$, $x = c + \zeta$.

Sans faire varier la température, imposons à ce corps une *perturbation* dans laquelle ξ, η, ζ, croissent de $\delta\xi$, $\delta\eta$, $\delta\zeta$; pour le maintenir en équilibre dans cet état troublé, il faut soumettre la masse dm à une force $X'dm$, $Y'dm$, $Z'dm$; l'élément dS, devenu dS', est soumis à une force $P'_x dS'$, $P'_y dS'$, $P'_z dS'$.

$$(X' - X)dm = \delta X dm, \quad (Y' - Y)dm = \delta Y dm, \quad (Z' - Z)dm = \delta Z dm,$$
$$P'_x dS' - P_x dS = \delta(P_x dS),$$
$$P'_y dS' - P_y dS = \delta(P_y dS),$$
$$P'_z dS' - P_z dS = \delta(P_z dS)$$

sont les *actions perturbatrices isothermiques*. Le *travail perturbateur isothermique* est

$$d\mathfrak{T} = \int (\delta X \delta\xi + \delta Y \delta\eta + \delta Z \delta\zeta) dm + \int \left[\delta(P_x dS)\delta\xi + \delta(P_y dS)\delta\eta + \delta(P_z dS)\delta\zeta \right].$$

Admettre que ce travail est essentiellement positif, c'est admettre que le milieu est soumis à la *loi du déplacement isothermique de l'équilibre.*

Il semble aussi naturel de prendre cette hypothèse pour point de départ de l'étude de ce milieu que les hypothèses relatives à la stabilité formulées dans ce qui précède.

Or on forme très aisément la condition nécessaire et suffisante pour que le milieu vérifie la loi du déplacement isothermique de l'équilibre. Soient

$$
\begin{aligned}
e_1 &= \frac{\partial \xi}{\partial a} + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial a}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial a}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial a}\right)^2\right],\\
e_2 &= \frac{\partial \eta}{\partial b} + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial b}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial b}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial b}\right)^2\right],\\
e_3 &= \frac{\partial \zeta}{\partial c} + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial c}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial c}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial c}\right)^2\right]\\
g_1 &= \frac{\partial \eta}{\partial c} + \frac{\partial \zeta}{\partial b} + \frac{\partial \xi}{\partial b}\frac{\partial \xi}{\partial c} + \frac{\partial \eta}{\partial b}\frac{\partial \eta}{\partial c} + \frac{\partial \zeta}{\partial b}\frac{\partial \zeta}{\partial c},\\
g_2 &= \frac{\partial \zeta}{\partial a} + \frac{\partial \xi}{\partial c} + \frac{\partial \xi}{\partial c}\frac{\partial \xi}{\partial a} + \frac{\partial \eta}{\partial c}\frac{\partial \eta}{\partial a} + \frac{\partial \zeta}{\partial c}\frac{\partial \zeta}{\partial a},\\
g_3 &= \frac{\partial \xi}{\partial b} + \frac{\partial \eta}{\partial a} + \frac{\partial \xi}{\partial a}\frac{\partial \xi}{\partial b} + \frac{\partial \eta}{\partial a}\frac{\partial \eta}{\partial b} + \frac{\partial \zeta}{\partial a}\frac{\partial \zeta}{\partial b}
\end{aligned}
$$

les six expressions qui déterminent les déformations finies du milieu. Le potentiel interne est donné non plus par la formule (1), mais par la formule

$$
(7) \qquad \mathcal{F} = \int \Phi(\mathrm{T}, e_1, e_2, e_3, g_1, g_2, g_3)\, dm.
$$

Pour que le milieu vérifie la loi du déplacement isothermique de l'équilibre, il faut et il suffit que l'expression

$$
\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial \Phi}{\partial e_1}\left(\mathrm{A}_{11}\frac{\partial x}{\partial a} + \mathrm{A}_{21}\frac{\partial y}{\partial a} + \mathrm{A}_{31}\frac{\partial z}{\partial a}\right) + \dots\right.\\
&+ \frac{\partial \Phi}{\partial g_1}\left(\mathrm{A}_{13}\frac{\partial x}{\partial b} + \mathrm{A}_{23}\frac{\partial y}{\partial b} + \mathrm{A}_{33}\frac{\partial z}{\partial b}\right.\\
&\qquad \left.\left. + \mathrm{A}_{12}\frac{\partial x}{\partial c} + \mathrm{A}_{22}\frac{\partial y}{\partial c} + \mathrm{A}_{32}\frac{\partial z}{\partial c}\right) + \dots\right]^{(2)}\\
&+ \frac{\partial \Phi}{\partial e_1}\left(\mathrm{A}_{11}^2 + \mathrm{A}_{21}^2 + \mathrm{A}_{31}^2\right) + \dots\\
&+ 2\frac{\partial \Phi}{\partial g_1}\left(\mathrm{A}_{12}\mathrm{A}_{13} + \mathrm{A}_{22}\mathrm{A}_{23} + \mathrm{A}_{32}\mathrm{A}_{33}\right) + \dots,
\end{aligned}
$$

où (2) figure un carré symbolique, soit une forme quadratique définie positive par rapport aux quantités A_{ij}.

Cette condition entraîne, en outre, les conséquences suivantes :

1° Le milieu est soumis à la *loi du déplacement isentropique de l'équilibre.*

2° Si ses divers éléments de masse ne sont soumis à aucune force et si sa surface est maintenue invariable, son état d'équilibre est stable, soit qu'on maintienne constante la température, soit qu'on maintienne constante l'entropie de chaque élément.

3° A chaque direction d'onde correspondent, si le milieu est bon conducteur de la chaleur, trois directions *réelles* de perturbations susceptibles d'être propagées et trois vitesses *réelles* de propagation. La condition précédente renferme en effet, comme cas particulier, la condition de réalité donnée par M. Hadamard.

4° Un théorème semblable est vrai pour un milieu mauvais conducteur de la chaleur.

5° Les inégalités obtenues au n° I en partant d'hypothèses relatives à la stabilité se tirent sans peine de la condition précédente; mais, ici, elles sont réellement données comme *nécessaires*, tandis qu'au n° I elles ne prenaient pas ce caractère, à moins qu'on ne supposât exacte, sans démonstration, la réciproque du Théorème de Lagrange et de Lejeune-Dirichlet.

Il y a donc grand avantage, dans l'étude d'un milieu élastique, et aussi dans l'étude de beaucoup d'autres systèmes naturels, à prendre pour point de départ non pas des hypothèses relatives à la stabilité, mais la loi du déplacement isothermique de l'équilibre.

En terminant, nous ferons observer que la notion de *travail perturbateur*, qui prend de plus en plus d'importance en Mécanique générale, se rencontre pour la première fois dans les écrits de Lord Rayleigh [1].

[1] Lord Rayleigh, *General Theorems relating to Equilibrum and initial and steady Motion* (*Philosophical Magazine*, XLIX, p. 218; 1875. *Scientific Papers*, n° 34; vol. I, p. 232).

Séance du 9 juillet 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

La Société décide l'impression du Mémoire de M. Dubourg, qui a pour titre :

Recherches sur l'Helicomycelium fuliginosum.

Rapporteurs : MM. Gayon et Laborde.

M. Rochoux, présenté par MM. Gossart et Vèzes, est élu membre titulaire.

Sur certains milieux élastiques considérés par M. J. Boussinesq;

Par M. P. DUHEM.

Considérons un milieu élastique infiniment peu déformé; soient ε_1, ε_2, ε_3, γ_1, γ_2, γ_3 les trois dilatations et les trois glissements et soit T la température absolue en un point de la masse dm. Le potentiel interne du milieu élastique a pour expression

$$(1) \qquad \mathcal{F} = \int \Phi(\mathrm{T}, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)\, dm.$$

Si ρ_0 est la densité initiale du milieu, les quantités N_i, T_i sont données par les égalités

$$(2) \qquad \mathrm{N}_1 = -\rho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_1}, \ \ldots, \ \mathrm{T}_1 = -\rho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_1}, \ \ldots$$

En général, les seconds membres de ces égalités (2) dépendent de la température T. Il en résulte qu'en un milieu qui se meut, la détermination des déformations en chaque point et à chaque instant est invariablement liée à la détermination de la température au même

point et au même instant. Pour effectuer cette détermination, il faut faire usage non seulement des équations fournies par la thermodynamique générale, mais encore d'une *relation supplémentaire;* nous avons donné [1] la forme tout à fait générale de cette relation, même pour un milieu affecté de viscosité et qui a subi des déformations finies.

Dans un livre qui vient de paraître, M. J. Boussinesq [2] a considéré des milieux élastiques pour lesquels la fonction Φ peut, au moins d'une manière approchée, se mettre sous la forme

$$\Phi = \Psi(T) + F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3). \tag{3}$$

Il suppose, en outre, ces milieux dénués de viscosité. Pour de semblables milieux, les seconds membres des égalités (2) deviennent indépendants de T, en sorte que la déformation en chaque point et à chaque instant, au sein du corps en mouvement, est déterminée par des relations qui ne dépendent plus de la température. Pour former ces relations, il n'est plus nécessaire d'avoir recours à la relation supplémentaire. Celle-ci sert seulement à connaître comment varie la température dans le milieu après que le mouvement de ce milieu a été déterminé.

Cette dissociation entre deux problèmes qui, généralement, sont liés d'une manière inextricable, le problème du mouvement du système et le problème de la distribution des températures sur ce système, est propre aux systèmes d'une certaine catégorie; nous avons donné à ces systèmes, dont nous avons à plusieurs reprises signalé l'importance [3], le nom de *systèmes classiques* ou de *systèmes isothermo-adiabatiques;* la dénomination de *systèmes isothermo-isentropiques* eût été plus exacte. Ces systèmes sont les seuls dont les changements d'état puissent être déterminés sans qu'on ait à se préoccuper de leurs changements

[1] *Sur les équations du mouvement et la relation supplémentaire au sein d'un milieu vitreux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 343; 9 février 1903).

[2] J. Boussinesq, *Théorie analytique de la chaleur*, XXXIVe leçon, n°s 258 et 259 (t. II, p. 161 et 164; Paris, 1903).

[3] *Sur l'équation des forces vives en thermodynamique et les relations de la thermodynamique avec la mécanique classique* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 23 décembre 1897). — *L'intégrale des forces vives en thermodynamique* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 5e série, t. IV, p. 5; 1898).

de température et sans qu'on ait à faire usage de la relation supplémentaire.

Tout système isothermo-isentropique est caractérisé par deux propriétés :

1° Il est dénué de viscosité;

2° Son potentiel interne se décompose en deux termes dont l'un dépend des températures des diverses parties du système, mais point de leur état ni de leur disposition, tandis que l'autre dépend de l'état et de la disposition des diverses parties, mais point de leur température.

On voit que ces systèmes renferment bien, comme cas particuliers, les milieux élastiques considérés par M. Boussinesq et l'on peut nommer ces deniers *milieux élastiques isothermo-isentropiques*.

Cette dénomination est justifiée par ce qui suit :

L'entropie S du système a pour valeur

$$S = -\frac{1}{E}\int \frac{\partial \Phi}{\partial T} dm = -\frac{1}{E}\int \frac{d\Psi(T)}{dT} dm. \tag{4}$$

Selon cette égalité, une modification qui déforme le corps d'une manière quelconque ne fait point varier son entropie si la température de chaque élément demeure invariable; *toute modification isothermique est, en même temps, isentropique*.

Les corps élastiques isothermo-isentropiques jouissent d'une foule d'autres propriétés que nous allons énumérer rapidement :

1° Quelle que soit la forme de la relation supplémentaire, un corps isothermo-isentropique admet une *énergie utilisable*, savoir la fonction $F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3,)$, au moyen de laquelle on peut, en toutes circonstances, écrire l'équation des forces vives.

2° Selon les formules de M. W. Voigt, rappelées dans une récente communication (1), la chaleur spécifique normale c est égale à la chaleur spécifique C déterminée en maintenant constantes les quantités N_i, T_i.

3° Les lois que nous avons fait connaître (2) il y a peu de temps montrent également que les ondes se propagent suivant les mêmes lois, en un tel milieu, qu'on le suppose ou non conducteur de la

(1) Voir *Procès-verbaux*, séance du 7 mai 1903.

(2) *La propagation des ondes dans les milieux élastiques selon qu'ils conduisent ou ne conduisent pas la chaleur* (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 1537 ; 22 juin 1903.)

chaleur. Ce théorème est, d'ailleurs, une conséquence immédiate de l'indépendance entre les équations du mouvement et la relation supplémentaire.

4° Supposons que les quantités N_i, T_i soient maintenues invariables, mais que la température varie de dT; les quantités ε_i, γ_i varient de $\frac{d\varepsilon_i}{dT}\,dT$, $\frac{d\gamma_i}{dT}\,dT$. Pour un milieu élastique *isothermo-isentropique*, les égalités (2) et (3) donnent

$$(5)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon_1^2}\dfrac{d\varepsilon_1}{dT}+\ldots+\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon_1\,\partial\gamma_3}\dfrac{d\gamma_3}{dT}=0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_3\,\partial\varepsilon_1}\dfrac{d\varepsilon_1}{dT}+\ldots+\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\gamma_3^2}\dfrac{d\gamma_3}{dT}=0. \end{array}\right.$$

Ces équations sont linéaires et homogènes en $\frac{d\varepsilon_i}{dT}$, $\frac{d\gamma_i}{dT}$; leur déterminant est le discriminant de la forme

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_1}E_1+\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_2}E_2+\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_3}E_3+\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_1}G_1+\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_2}G_2+\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma_3}G_3\right)^{(2)},$$

où (2) représente un carré symbolique. Dans le cas où l'état initial du milieu est l'état d'équilibre pris à la température T, sous une pression nulle, cette forme est définie positive et son discriminant est positif. Les équations (5) donnent alors

$$\frac{d\varepsilon_1}{dT}=0,\ldots\ldots,\frac{d\gamma_3}{dT}=0.$$

Un milieu élastique isothermo-isentropique ne se déforme pas lorsqu'on fait varier la température sans faire varier les actions extérieures qui le sollicitent.

Les milieux élastiques considérés par M. Boussinesq fournissent donc, au point de vue purement spéculatif, un intéressant exemple de système isothermo-isentropique; mais, au point de vue pratique, la dernière proposition diminue beaucoup l'intérêt qui s'attache à leur étude. On voit, en effet, qu'un milieu réel, pour se laisser approximativement représenter comme un milieu isothermo-adiabatique, devrait

être beaucoup plus aisé à déformer par des actions extérieures que par un changement de température; aucun milieu réel ne présente un tel ensemble de propriétés.

Séance du 23 juillet 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

Sur un Isopode parasite d'une Sacculine;

Par M. Ch. PÉREZ.

Sur les bancs d'Huîtres perlières, au voisinage de l'Ile Arzana (Golfe Persique), nous avons, Jules Bonnier et moi, dragué en abondance un Spondyle qui paraît identique à l'espèce méditerranéenne. Presque tous les individus hébergeaient un ou plusieurs Pinnothères commensaux; et ces Pinnothères eux-mêmes étaient quelquefois parasités tantôt par un Céponien, tantôt par une Sacculine, ou par les deux à la fois. Enfin, quatre exemplaires de la Sacculine ont été rencontrés, dont la cavité palléale ne contenait pour ainsi dire pas d'œufs pondus, mais était au contraire entièrement occupée et distendue par un certain nombre de femelles d'un Isopode parasite, produisant des bosselures irrégulières à la surface externe de la Sacculine. De nombreux mâles Cryptonisciens, que l'on apercevait par transparence à travers les téguments de l'hôte, pouvaient aller et venir, en entrant et sortant par l'orifice cloacal de la Sacculine.

Ces mâles présentent la forme cryptoniscienne typique. Une fois que leurs testicules se sont vidés, les cellules génitales femelles, qui constituaient une ébauche d'ovaire dans la région antéro-interne des testicules, se mettent à proliférer activement; et le parasite possède déjà deux ovaires assez développés et deux oviductes, qu'il est encore enveloppé par la carapace de la forme cryptoniscienne qui fut le mâle fonctionnel. Après une mue ultérieure, accompagnée de la perte des appendices, la femelle n'est pour ainsi dire bientôt plus qu'un sac incubateur d'embryons; sa forme est alors celle d'un croissant, cerclé de constrictions annulaires rappelant la segmentation primitive. Sa taille peut atteindre presque 1 centimètre.

Cet Isopode parasite nouveau doit être rapporté, selon toute probabilité, au genre *Eumetor,* créé sans description par Kossmann pour un parasite d'une Sacculine des Philippines, qu'il ne découvrit que sur coupes.

Outre cette nouvelle démonstration de l'hermaphrodisme protandrique chez les Cryptonisciens (Cf. *Hemioniscus*, Caullery et Mesnil; *Crinoniscus*, Ch. Pérez), il est intéressant de noter, au point de vue éthologique, cet emboîtement successif de parasites, dont le cas signalé plus haut paraît réaliser le maximum de complexité jusqu'ici connu.

Sur le tissu adipeux imaginal des Muscides;

Par M. Ch. PÉREZ.

Le tissu adipeux imaginal des Muscides se compose de deux catégories de cellules :

1° Des cellules volumineuses, à noyau unique, à membranes limitantes peu nettes, à réticulum protoplasmique vacuolaire, bourré de graisse; ce sont les *trophocytes.*

2° Des cellules petites, ellipsoïdales, à protoplasme homogène et compact, éosinophile, toujours exempt de graisse, ayant toujours deux noyaux très rapprochés. Ces dernières, reconnaissables à leurs différents caractères comme des *œnocytes*, apparaissent comme des enclaves dans le réseau des trophocytes, et ont l'air d'y remplir des vides, comme taillés à l'emporte-pièce.

Ces deux catégories de cellules s'annoncent d'une manière très précoce dans les ébauches de tissu adipeux imaginal que l'on rencontre, dans l'abdomen des nymphes, intercalées entre les trophocytes larvaires. (Les ébauches abdominales sont seules à présenter des œnocytes.) Presque dès l'origine, les jeunes œnocytes ont leurs deux noyaux, leur protoplasme éosinophile, et l'aspect d'inclusions résistantes au milieu d'un plasmode irrégulier de jeunes trophocytes, qui moule les organes voisins.

Ces jeunes œnocytes ont été vus et figurés par Berlese, mais interprétés à tort comme de jeunes cellules adipeuses en voie de prolifération, comme un stade transitoire, qui ne se rencontrerait plus une fois que l'image éclose commence à se nourrir extérieurement. J'ai

retrouvé ces cellules, qui jamais ne contiennent de graisse, chez des individus capturés au premier soleil du printemps, qui avaient par conséquent hiverné, et étaient déjà âgés de plusieurs mois.

Parmi les éléments sur lesquels se moulent, dans la nymphe, les plasmodes adipeux imaginaux, il faut signaler les *sphères de granules* (phagocytes bourrés de débris provenant du myoplasme et des noyaux musculaires); et le jeune plasmode se nourrit des éléments digérés par ces phagocytes, comme il se nourrit aussi aux dépens des réserves adipeuses larvaires; mais il ne provient pas, comme le dit Berlese, de la transformation, de l'organisation des sphères de granules en cellules. Au reste, ces sphères de granules sont des cellules; elles ont un noyau, qui est un noyau de leucocyte, et que Berlese, il est vrai, passe sous silence dans son texte, et omet dans ses figures. Leurs grosses inclusions chromatiques, dérivées des noyaux musculaires larvaires, sont en voie de dégénérescence et de digestion; elles ne peuvent pas se réorganiser en noyaux vivants. Les inclusions myoplasmatiques présentent souvent en leur centre des substances chromatophiles, probablement des déchets uriques, simulant très grossièrement un noyau sans structure au milieu d'un protoplasme éosinophile. Une confusion, amenant l'idée d'une relation génétique, aurait-elle été faite entre ces sarcolytes et les jeunes œnocytes? Je me refuse à croire que Berlese ait commis pareille erreur; je pense plutôt qu'il se sera laissé entraîner par ses idées théoriques sur l'évolution possible des cellules du mésenchyme, idées dont j'ai déjà publié la critique ailleurs, et sur laquelle je n'ai pas à insister ici.

En somme, je crois pouvoir affirmer que, pas plus que les muscles imaginaux, les cellules adipeuses imaginales ne naissent d'anciens éléments migrateurs, surtout pas d'anciens noyaux musculaires émigrés. Comme tous les organes imaginaux, le tissu adipeux a ses ébauches indépendantes et, dès l'origine, spécialisées.

Observations sur le muscle *transverse de l'hyoïde* des Batraciens;

Par M. J. CHAINE.

Il a été décrit, chez quelques Mammifères et chez quelques Oiseaux, un muscle particulier, innervé par le nerf hypoglosse qui prend uni-

quement ses insertions sur les cornes de l'appareil hyoïdien. Ce muscle, dont les fibres sont transversales, s'étend ainsi d'un côté à l'autre du corps.

Chez les Mammifères, ce muscle a reçu différents noms. Il a été appelé *transversal de l'hyoïde* ou *transverso-hyoïdien* par Bourgelat, chez le Cheval; *hyoïdeus transversus,* par Leche; *cératoïdien médian,* par Cuvier; *Quermuskel des Zungenbeins,* par Leisering et Mueller. Il a été décrit chez le Cheval, l'Hippopotame, le Bœuf, le Mouton, ainsi que chez des Chevrotains du genre *Tragulus;* il n'a jamais été rencontré ni chez l'Homme, ni chez les Carnivores. C'est un muscle impair, plat, plus ou moins rubané en général, formé de fibres parallèles qui s'insèrent sur les grandes cornes de l'os hyoïde, les cornes styloïdiennes, près de leur extrémité supérieure, au niveau de l'union du cérato-hyal et du stylo-hyal. Il semble avoir pour fonction de rapprocher les cornes l'une de l'autre.

Dans la classe des Oiseaux, le muscle que j'étudie ici sous le nom de transverse de l'hyoïde, a été appelé *cératoïdien moyen* par Cuvier; *cératoïdien transverse,* par Gervaix et Alix; *cérato-transverse,* par Watson; *cerato-hyoïdeus,* par les auteurs du *Bronn's Thier Reich,* de même que par Tiedemann, Kutorga, Meckel, Nitzsch. Le transverse de l'hyoïde des Oiseaux est un petit muscle qui prend ordinairement son origine sur la face interne de la corne de l'hyoïde et qui, de là, se dirige, soit transversalement, soit obliquement, vers la ligne médiane du corps. Souvent, au niveau de cette ligne médiane, le muscle s'unit à celui de l'autre côté; il se forme ainsi un muscle impair, d'aspect triangulaire, qui remplit la portion antérieure de l'angle que les deux cornes de l'hyoïde dessinent entre elles. D'autres fois, au contraire, les fibres s'insèrent sur l'épine postérieure, impaire et médiane de l'hyoïde (os urohyal); il existe alors deux muscles pairs, contigus sur la ligne médiane. Le transverse de l'hyoïde fait défaut chez un assez grand nombre d'Oiseaux.

Chez des Reptiles, il existe également des formations musculaires, en nombre variable suivant les espèces, tendues entre les différentes branches de l'appareil hyoïdien et qui présentent des caractères assez semblables à ceux du transverse de l'hyoïde, bien qu'il soit à remarquer que généralement ces muscles ne croisent pas la ligne médiane. Chez quelques rares Poissons, on rencontre aussi une formation musculaire sur la valeur morphologique de laquelle il a été longtemps

discuté et que, en m'appuyant sur mes nombreuses recherches sur la région hyoïdienne, je crois pouvoir homologuer au transverse de l'hyoïde des Vertébrés supérieurs. C'est ainsi, par exemple, que chez l'Anguille (*Anguila vulgaris*, C. Br.) et le Callyonyme lyre (*Callyonymus lyrà*, L.), j'ai étudié une petite formation musculaire, à fibres transversales, qui s'insère uniquement sur les branches de l'appareil hyoïdien et qui, par conséquent, s'étend d'un côté à l'autre du corps, au-dessus de la ligne médiane; c'est ce muscle que, chez l'Anguille, Cuvier considère comme un mylo-hyoïdien, et que Moreau, dans son « Histoire naturelle des Poissons de la France », admet comme une expansion, vers la région médiane, des muscles branchiostèges, ce fait pouvant, dit-il, se produire quand la fente des branchies est très étroite. Comme je l'ai dit plus haut, je crois que ce muscle représente ici le transverse de l'hyoïde des autres Vertébrés.

Tandis que, comme je viens de le montrer chez les Mammifères, les Oiseaux, les Reptiles et même les Poissons, il avait été décrit des muscles qui pouvaient être homologués au transverse de l'hyoïde, aucune formation rappelant ce muscle n'avait encore été signalée chez les Batraciens. La plupart des auteurs qui ont étudié la myologie de ces êtres décrivent le mylo-hyoïdien comme formé de deux portions, l'une antérieure, l'autre postérieure. Chez la Grenouille (*Rana esculenta*, L.), en effet, le bord postérieur du mylo-hyoïdien antérieur des auteurs est, sur presque toute sa longueur, intimement uni à une autre formation musculaire dont les fibres présentent la même direction que les siennes; cette formation musculaire s'étend sous la forme d'un mince ruban de l'angle postérieur d'une branche mandibulaire à l'autre. Mais, à ce niveau, elle s'engage entre la mandibule et la corne de l'hyoïde pour venir s'insérer sur l'extrémité de cette dernière, près du crâne. Les auteurs considèrent ce dernier muscle comme un démembrement du mylo-hyoïdien et lui ont donné pour cette raison le nom de *mylo-hyoïdien postérieur*. Contrairement à cette opinion, j'ai été amené à considérer le faisceau antérieur qui s'insère uniquement sur la face interne des mâchoires comme un *mylo-hyoïdien*, et le faisceau postérieur qui s'insère sur le sommet de la grande corne de l'os hyoïde, près du crâne, comme un *transverse de l'hyoïde*. Je me suis appuyé pour cela sur les nombreux renseignements qui nous sont fournis par l'anatomie comparée et que j'ai résumés succinctement ci-dessus, ainsi que sur des faits embryologiques que j'ai observés chez

les Batraciens. L'étude de la musculature des têtards de Grenouille montre, en effet, que, malgré leur union, le mylo-hyoïdien et le transverse de l'hyoïde ont des origines complètement différentes et que leur union est par conséquent acquise pendant le développement de ces êtres.

Chez un têtard déjà âgé (pourvu de quatre pattes bien constituées et dont la queue s'atrophie), les muscles mylo-hyoïdien et transverse de l'hyoïde sont complètement séparés l'un de l'autre; la direction des fibres est même différente dans chacun d'eux. Le transverse de l'hyoïde consiste en une bandelette musculaire transversale qui réunit les deux extrémités postérieures de l'appareil hyoïdien. Ce muscle offre déjà un aspect semblable à celui qu'il présente chez la Grenouille adulte. Le mylo-hyoïdien est beaucoup moins développé et est assez différent par son aspect de celui de la Grenouille. Ce muscle, en effet, s'insère sur les cartilages de Meckel qui ici sont encore assez réduits. Les fibres qui le constituent sont nettement obliques d'avant en arrière et de dehors en dedans; elles sont surtout bien développées le long des cartilages de Meckel. L'aspect que présente le mylo-hyoïdien à cet âge est assez semblable à la disposition qu'offre normalement, à l'âge adulte, le même muscle chez le Pipa (*Pipa americana*, Seba). Latéralement, il existe un large espace triangulaire libre entre le transverse de l'hyoïde et le mylo-hyoïdien.

Chez un têtard moins âgé ne possédant encore que des pattes postérieures peu développées, la séparation entre le mylo-hyoïdien et le transverse de l'hyoïde est encore plus accentuée que dans le cas précédent. Enfin, une coupe transversale faite au niveau du transverse de l'hyoïde, chez un sujet de sept millimètres de longueur, montre qu'à cet âge ce muscle est constitué par deux portions symétriques unies sur la ligne médiane. Le transverse de l'hyoïde est donc primitivement pair; ce n'est par suite que pendant le développement que le raphé médian disparaît et que les fibres musculaires se rendent directement d'une corne hyoïdienne à l'autre.

Chez le Crapaud commun (*Bufo vulgaris*, Laur.), le transverse de l'hyoïde présente les mêmes caractères que celui de la Grenouille, mais il est beaucoup plus développé que ce dernier; sur la ligne médiane même, il atteint une largeur qui est à peu près égale à celle du mylo-hyoïdien. Il en est de même chez le Pélobate cultripède (*Pelobates cultripes*, Cuv.). Chez la Rainette verte (*Hyla arborea*, L.), le transverse de

l'hyoïde existe également avec les mêmes caractères que précédemment, mais ici il est uni, sur presque toute la longueur de son bord antérieur, au mylo-hyoïdien, tandis que chez les autres Batraciens anoures cette union n'a lieu, en général, qu'au niveau de la région médiane.

Chez les Batraciens urodèles ce muscle est relativement plus développé qu'il ne l'est chez les Batraciens anoures ; c'est ainsi que chez le Triton marbré (*Triton marmoratus*, Laur.) et la Salamandre tachetée (*Salamandra maculosa*, Laur.), le transverse de l'hyoïde, constitué par des fibres à direction transversale, s'attache sur toute la longueur de la corne de l'hyoïde depuis son sommet jusqu'à la limite postérieure du mylo-hyoïdien et se termine au niveau de la ligne médiane sur un très mince raphé.

Les rapports du mylo-hyoïdien et du transverse de l'hyoïde sont ici différents des rapports de ces mêmes muscles chez les Anoures. Chez ces derniers Batraciens, ces deux muscles se continuent exactement; ici, au contraire, le transverse de l'hyoïde s'engage sur la face dorsale du mylo-hyoïdien, mais au niveau de la région médiane seulement. Le bord antérieur du transverse de l'hyoïde forme, à cet effet, une courbe à concavité postérieure, de sorte que les deux muscles sont séparés latéralement par un petit espace triangulaire comblé par une mince aponévrose. Ces derniers faits montrent donc la complète indépendance qui existe entre ces deux muscles, *même chez des Batraciens adultes;* cette remarque est un nouvel argument en faveur de la thèse que je soutiens ici.

Chez l'Axolotl ce muscle est encore plus étendu ; il n'est constitué que par des fibres à direction transversale qui se terminent sur un raphé médian et qui latéralement présentent une insertion différente de celle que les auteurs attribuent à ce faisceau. En avant, en effet, ce muscle s'insère par des fibres charnues sur le bord inférieur de la corne de l'hyoïde jusqu'au point où cette corne se recourbe vers la région dorsale. Les fibres postérieures, au contraire, se terminent sur une très mince aponévrose qui vient se fixer sur la portion dorsale du premier arc branchial. Les fibres musculaires de cette dernière portion se terminent latéralement suivant une ligne longitudinale qui passerait par l'articulation postérieure de la mandibule. En avant, au niveau de la région médiane, le transverse de l'hyoïde s'engage sur la face dorsale du mylo-hyoïdien, tandis que latéralement ces deux muscles sont séparés l'un de l'autre par un petit espace libre triangulaire.

Sur la stabilité de l'équilibre;

Par M. E. JOUGUET.

1. La méthode de Dirichlet a été appliquée par M. Duhem aux systèmes thermodynamiques pour démontrer les théorèmes suivants :

(A) Si le potentiel total, considéré comme une fonction des variables autres que la température, prend une valeur minima dans une position d'équilibre (E), l'équilibre en (E) est stable quand le système est assujetti à garder une température constante;

(B) La même condition entraîne la stabilité de l'équilibre quand l'entropie du système est assujettie à rester constante.

Robin a modifié ces énoncés et a montré :

(A′) Que la condition ci-dessus suffit pour rendre stable l'équilibre d'un système assujetti à rester en contact avec une source à température fixe T′.

(B′) Qu'elle suffit aussi pour assurer la stabilité quand le système est enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

Il est superflu de faire ressortir l'intérêt de ces nouveaux énoncés. Il justifiera, pensons nous, les lignes suivantes où nous voudrions tout simplement, par une démonstration un peu différente de celle de Robin, mettre en évidence le parallélisme qui existe, dans cette question comme dans tant d'autres, entre la température et l'entropie d'une part, la pression et le volume de l'autre. Pour cela, nous développerons notre raisonnement sur le cas particulier d'une masse fluide continue. Il est facile de voir d'ailleurs que ce mode de raisonnement reste valable toutes les fois que sont remplies les conditions suivantes [1] :

1° Le système est formé de parties dont on a pu définir l'entropie; deux parties à températures différentes n'échangent entre elles aucune matière; S_i, T_i désignant l'entropie et la température d'une partie, dQ_i la chaleur qu'elle dégage, dQ la chaleur accusée par l'élévation très petite de température de la source T′, on a

$$(1) \qquad \frac{dQ}{T'} > -\sum ds_i.$$

[1] Nous ne pouvons entreprendre ici une comparaison détaillée entre ce mode de raisonnement et celui de Robin. Il nous semble que l'un et l'autre présentent leurs avantages et leurs inconvénients.

C'est un cas fort général. Dans le cas particulier que nous traitons plus loin, supposant les diverses parties soudées entre elles et ne frottant pas contre la source, nous déduisons (1) de l'inégalité $\sum \frac{dQ_i}{T_i} > - \sum ds_i$. Cette dernière nous paraît, pour les corps continus étudiés par l'élasticité et l'hydrodynamique, résulter très directement d'hypothèses naturelles et traduire simplement le fait que le frottement interne engendre de la chaleur. Mais (1) ne suppose pas forcément que les parties soient ainsi soudées entre elles et ne frottent pas contre la source.

2° Les variables sont normales et le postulat de Helmholtz est vérifié. Il nous semble que la démonstration de Robin exige, elle aussi, ces restrictions. Quand on arrête le corps en (A') (1), il faut tenir compte du travail des corps qui produisent cet arrêt, et cela n'est possible que si le travail thermique est, sinon nul, du moins indépendant des corps étrangers (2); il faut aussi admettre que le corps va revenir à la température de la source, et l'on voit bien, en prenant le cas particulier d'un système formé de corps solides articulés par exemple, qu'il est nécessaire pour cela que la chaleur spécifique soit positive.

3° Il y a un potentiel total qui s'exprime en fonction de paramètres restant indépendants malgré les liaisons (3).

2. Soit un fluide au contact d'une source T'. Une portion σ de sa surface est pressée par un piston de poids $p'\sigma$ qui peut osciller verticalement; le reste de l'enveloppe est rigide. Envisageons l'ensemble formé par le fluide et le piston, le coefficient de conductibilité entre ces deux corps étant supposé nul pour simplifier. L'état du piston est alors fixe et son potentiel interne invariable. Soient v le volume spécifique, T la température d'un élément Dm du fluide. La partie variable du potentiel total est

$$F = \int \zeta(v, T) Dm + p' \int v Dm + \Psi.$$

(1) Ce sont les notations de la *Thermodynamique générale* de Robin, p. 79.

(2) Cette nécessité de tenir compte du travail des corps qui produisent l'arrêt transforme l'équation (7') de la page 145 en une inégalité. La démonstration de Robin ne s'en poursuit pas moins, à condition qu'on considère comme évident que pour amortir des forces vives il faut développer un travail négatif.

(3) Cela écarte le cas de certaines liaisons non holonomes. Cette restriction pèse aussi sur le raisonnement de Robin.

Ψ comprend le potentiel des actions réciproques des éléments et celui des actions extérieures autres que le poids $p'\sigma$. Les variables étant normales, Ψ reste constant quand T varie seul.

Posons $\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -s$ et, tirant T de cette relation, portons sa valeur dans $\zeta - T\frac{\partial \zeta}{\partial T}$ qui devient une fonction $u(v, s)$. Soit dQ la chaleur dégagée par le système, W sa force vive :

$$(2) \qquad dQ + dW + d\left[\int u\,Dm + \Psi\right] + p'd\int v\,Dm = 0.$$

L'élément i dégage la chaleur dQ_i composée de DQ_i versée à la source T' et des chaleurs ΔQ_{ij} versées aux éléments voisins j. $\Delta Q_{ij} = -\Delta Q_{ji}$.

$$\frac{dQ}{T'} = \sum \frac{dQ_i}{T'} = \sum \frac{dQ_i}{T_i} + \sum DQ_i\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_i}\right) + \sum \Delta Q_{ij}\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i}\right)$$
$$\geq \sum \frac{dQ_i}{T_i} \geq -\int ds\,Dm.$$

Posons

$$(3) \qquad \Phi = \int u\,Dm - T'\int s\,Dm + p'\int v\,Dm + \Psi = F + \int (T - T')s\,Dm.$$

(2) devient

$$(4) \qquad d\Phi + dW \leq 0.$$

Soit $\delta_T F$ la variation de F prise en laissant constante la température de chaque élément.

$$(5) \qquad \delta\Phi = \delta_T F + \int (T - T')\delta s\,Dm.$$

$\delta\Phi$ est donc nul dans la positition d'équilibre au contact de la source T'. Si, de plus, Φ est minimum, le raisonnement de Dirichlet fait sur (4) prouve que l'équilibre est stable au contact de la source.

3. Pour étudier les minima de Φ, il convient d'étudier le signe de $\delta^2\Phi$. Toutefois la stabilité ne peut se déduire de l'inégalité $\delta^2 > 0$ que moyennant la restriction suivante : Quand on passe de l'état (E) à un état voisin quelconque, les coordonnées x, y, z et la température T d'un point matériel (toutes grandeurs qui sont fonctions des variables

a, b, c de Lagrange) subissent des variations δ. On ne doit considérer comme possibles à partir de (E) que les états voisins dans lesquels les δ et leurs dérivées premières par rapport à a, b, c sont très petits. C'est ce que nous ferons.

4. La stabilité à température constante entraîne la stabilité au contact de la source T'. De (3) et (5) on tire, en effet,

$$\delta^2 \Phi = \delta^2_T F - \int \frac{\partial^2 \zeta}{\partial T^2} \delta T^2 \, Dm.$$

$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial T^2}$ est négatif en vertu du postulat de Helmholtz. Si donc $\delta^2_T F$ est positif, $\delta^2 \Phi$ l'est aussi et l'équilibre au contact de la source est stable.

5. L'équilibre au contact d'une source comprend comme cas particulier l'équilibre adiabatique; c'est une question de coefficient de conductibilité de l'enveloppe. Partons de l'hypothèse $\delta^2 \Phi > 0$ (condition qui est assurée si seulement $\delta_T F^2 > 0$). En (E), Φ est plus petit qu'en tout état voisin. En particulier, il est plus petit qu'en tout état voisin dans lequel $\int s \, Dm$ a une valeur plus grande qu'en (E). Or si T' désigne la température de (E), (3) et (4) conviennent encore pour le système enfermé dans une enveloppe non conductrice et $\delta \Phi$ est toujours nul en (E). On voit donc que la stabilité pour les mouvements adiabatiques (au cours desquels $\int s \, Dm$ croît) est démontrée *a fortiori* par le raisonnement de Dirichlet fait sur (4).

6. L'état (E) peut être homogène. Il le sera si Ψ, déjà indépendant de T, l'est aussi de v, x, y, z, en un mot s'il se réduit à une constante. Il est facile de voir alors qu'il suffit, pour étudier le signe de $\delta^2 \Phi$, de considérer les variations respectant l'homogénéité du fluide. Cette remarque introduit, dans les théorèmes ci-dessus, des modifications qu'il est aisé d'apercevoir : il suffit que $\delta^2_T F$, calculé pour les variations respectant l'homogénéité, soit positif pour que la stabilité isothermique, la stabilité adiabatique et la stabilité au contact de la source T' soient assurées.

7. Le parallélisme entre p, v et T, s ressort nettement de la forme de Φ. La remarque du § 5 n'est que la transposition, dans le domaine

de T, s, du résultat suivant, à peu près évident : $\delta^2\Phi$ étant supposé positif, l'équilibre est stable quand le piston $p'\sigma$ peut osciller sur le fluide. Si on fixe ce piston de manière à assujettir le volume à rester constant, l'équilibre ne cesse pas d'être stable. On ne fait ainsi, en effet, que restreindre les modifications possibles en imposant une liaison nouvelle; (2), (3), (4) sont encore applicables en y faisant $d\int v\,\mathrm{D}m = 0$; Φ, plus petit en (E) qu'en tout état voisin, est *a fortiori* plus petit qu'en un état voisin où $\int v\,\mathrm{D}m$ a la même valeur qu'en (E); le raisonnement de Dirichlet se poursuit.

Supposons Ψ constant et (E) homogène. Soit $p = -\dfrac{\partial u}{\partial v}$ la pression interne. Cette égalité permet d'exprimer v en p, s et de transformer $u+pv$ en une fonction $g\,(p, s)$. L'expression $\mathrm{G} = \int g\,\mathrm{D}m - \mathrm{T}'\int s\,\mathrm{D}m$ correspond à F. Tandis que F est le potentiel pour les modifications isothermes, G l'est pour les modifications qui conservent à p, dans toute la masse, une valeur uniforme et égale à p', sa valeur d'équilibre. On a

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} \Phi &= \mathrm{G} + \int (p'-p)v\,\mathrm{D}m,\\ \delta\Phi &= \delta_p \mathrm{G} + \int (p'-p)\delta v\,\mathrm{D}m,\\ \delta^2\Phi &= \delta^2_p \mathrm{G} - \int \frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\delta p^2\,\mathrm{D}m + \int (p'-p)\delta^2 v\,\mathrm{D}m. \end{aligned}\right.$$

Il faudrait considérer comme un fait d'expérience que $\dfrac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \dfrac{\partial v(p,s)}{\partial p}$ est négatif pour énoncer la proposition corrélative de celle du § 4. Cette proposition n'a d'intérêt que si, à côté de v, s, existent d'autres variables. Nous avons dit que, sous les réserves du § 1, nos déductions restent valables dans ce cas; elles s'appliquent, par exemple, à la Mécanique chimique. La proposition en question apprend alors que pour assurer la stabilité du corps chargé du poids $p'\sigma$, il suffit de l'assurer au regard des modifications conservant l'homogénité et la pression interne d'équilibre. D'ailleurs, étant assurée sous la charge $p'\sigma$, elle le sera *a fortiori*, vu ce qui précède, si le volume est maintenu constant.

Toutes ces considérations sur la relation entre la stabilité sous pression constante et la stabilité sous volume constant se rattachent à

un théorème démontré par M. Duhem (*Mécanique chimique*, t. IV, p. 360-599).

Au lieu d'un piston de poids $p' \sigma$, on aurait pu imaginer un dispositif sans inertie maintenant constante la pression extérieure agissant sur la surface σ du fluide. Les raisonnements qui précèdent n'auraient pas été modifiés.

Sur l'énergie utilisable d'un système dont la surface est maintenue à une température invariable ;

Par M. P. DUHEM.

Dans ses études de Thermodynamique, G. Robin (1) s'est attaché aux propriétés d'un système dont la température peut varier, mais qui se trouve enfermé dans une enceinte de température uniforme et invariable à laquelle il donne le nom de *Source;* dans une note, communiquée aujourd'hui même à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, M. E. Jouguet (2) apporte aux raisonnements de Robin plusieurs modifications heureuses; l'un et l'autre avaient été, sur certains points, devancés par M. Gouy (3). Je voudrais, à mon tour, insister sur quelques problèmes relatifs à cette théorie.

Le théorème essentiel que j'ai en vue et qui a déjà sollicité les efforts de M. Gouy est le suivant :

Supposons un système dont la surface est maintenue à une température uniforme et invariable T_0 ; *soient* U *et* S *l'énergie interne et l'entropie de ce système; ce système admet pour énergie utilisable la fonction*

$$F = E(U - T_0 S), \tag{1}$$

où E *est l'équivalent mécanique de la chaleur.*

En toute modification réelle où la chaleur dégagée par le système

(1) G. Robin, *Œuvres scientifiques*, publiées par L. Raffy. *Thermodynamique générale*, Paris, 1901.

(2) E. Jouguet, *Sur la stabilité de l'équilibre* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 23 juillet 1901).

(3) Gouy, *Sur une loi générale relative aux effets des transformations réversibles* (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 341 ; séance du 18 février 1889). *Sur les transformations et l'équilibre en Thermodynamique* (*Ibid.*, p. 507 ; séance du 11 mars 1889).

est dQ, où la force vive croît de dW, où les actions extérieures effectuent un travail de $d\mathfrak{T}_e$, on a l'égalité

$$dW - d\mathfrak{T}_e = - EdQ - EdU$$

qui peut s'écrire, en vertu de l'égalité (1),

$$dW - d\mathfrak{T}_e = - dF - dP, \tag{2}$$

en posant

$$dP = EdQ + ET_0 dS. \tag{3}$$

Le premier membre de l'égalité (2) est l'effet mécanique utile de la modification considérée; la proposition énoncée sera donc démontrée si nous prouvons qu'en une modification réelle, on a toujours

$$dP \geqq 0. \tag{4}$$

Cette inégalité joue un rôle essentiel dans l'analyse de M. Jouguet; c'est à l'établir que nous allons nous attacher.

Pour l'établir, *nous supposerons que la propagation de la chaleur se fait exclusivement par conductibilité, soit entre les diverses parties du système, soit entre le système et son enveloppe.*

Nous commencerons par démontrer l'inégalité (4) dans le cas très simple où *les surfaces le long desquelles deux parties du système glissent l'une sur l'autre ou bien le long desquelles une partie du système glisse sur une partie de l'enveloppe sont exemptes de toute viscosité et de tout frottement.*

Dans ce cas, chaque élément de masse dm dégagera, en une modification réelle infiniment petite, une quantité de chaleur dQ, et l'on aura

$$E\frac{dQ}{T} + Ed\sigma dm = - \frac{d\tau}{T}dm, \tag{5}$$

T étant la température en un point de l'élément de masse dm,
σdm étant l'entropie de cet élément,
$d\tau dm$ étant le travail des viscosités et des frottements intrinsèques à cet élément.

On n'aura pas à considérer d'autres dégagements de chaleur que ceux dont nous venons de parler.

D'autre part, si K est le coefficient de conductibilité en un point de

l'élément dm, de volume $d\varpi$; si x, y, z sont les coordonnées d'un point de cet élément, on aura

$$(6) \qquad dQ = \left(\frac{\partial}{\partial x}K\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}K\frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}K\frac{\partial T}{\partial z}\right)d\varpi\, dt.$$

Les égalités (5) et (6) donnent, en remarquant que

$$(7) \qquad S = \int \sigma\, dm,$$

l'égalité suivante, où les intégrales s'étendent au système entier :

$$(8) \quad E\,dt \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial x}K\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}K\frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}K\frac{\partial T}{\partial z}\right)d\varpi + E\,dS = -\int \frac{d\tau}{T}dm.$$

Soient : Σ la surface qui limite le système,

ν sa normale menée vers l'intérieur du système,

S_{12} une surface séparant deux régions 1 et 2 où le coefficient de conductibilité a des valeurs distinctes K_1, K_2,

n_1, n_2 les normales à cette surface vers l'intérieur des régions 1 et 2.

Si l'on suppose que la surface S_{12} ne soit pas surface de discontinuité pour la température, on aura

$$(9) \quad \begin{cases} \displaystyle\int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial x}K\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}K\frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}K\frac{\partial T}{\partial z}\right)d\varpi \\ \displaystyle = -\int \frac{K}{T^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi \\ \displaystyle \quad + \int \frac{K}{T}\frac{\partial T}{\partial \nu}d\Sigma + \int \frac{1}{T}\left(K_1\frac{\partial T}{\partial n_1} + K_2\frac{\partial T}{\partial n_2}\right)dS_{12}. \end{cases}$$

Mais on sait que l'on a

$$K_1\frac{\partial T}{\partial n_1} + K_2\frac{\partial T}{\partial n_2} = 0,$$

en sorte que les égalités (8) et (9) donnent

$$(10) \quad \begin{cases} \displaystyle E\,dt\int \frac{K}{T}\frac{\partial T}{\partial \nu}d\Sigma + E\,dS = -\int \frac{d\tau}{T}dm \\ \displaystyle \quad + E\,dt\int \frac{K}{T^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi. \end{cases}$$

Cette égalité (10) ne suppose pas uniforme la température de la surface Σ; supposons, maintenant, que cette température ait la valeur uniforme T_0; en multipliant par T_0 les deux membres de l'égalité (10), nous trouverons

$$E\,dt\int K\frac{\partial T}{\partial \nu}d\Sigma + ET_0\,dS$$
$$= -T_0\int\frac{d\tau}{T}dm + ET_0\,dt\int\frac{K}{T^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi.$$

Si l'on observe que $K\frac{\partial T}{\partial \nu}d\Sigma dt$ est la quantité de chaleur qui, dans le temps dt, traverse l'élément de surface $d\Sigma$ dans le sens opposé à la normale ν, on voit que

$$dt\int K\frac{\partial T}{\partial \nu}\,d\Sigma = dQ$$

et l'égalité précédente, jointe à l'égalité (3), donne

$$(11)\quad dP = -T_0\int\frac{d\tau}{T}dm + ET_0\,dt\int\frac{K}{T^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi.$$

Le travail $d\tau\,dm$ des viscosités et des frottements intrinsèques à l'élément dm n'est positif dans aucune modification réelle; l'égalité (11) justifie donc l'inégalité (4).

Supposons maintenant *que diverses parties du système puissent glisser les unes sur les autres avec viscosité et frottement, mais que les parties de la surface terminale où le système glisse sur les corps voisins soient exemptes de viscosité et de frottement;* les principes posés ailleurs(1) nous permettent d'énoncer ce qui suit :

L'égalité (5) demeure vraie pour tout élément dm qui ne confine pas à l'une des surfaces le long desquelles deux parties du système glissent l'une sur l'autre avec viscosité et frottement.

Considérons un élément dm_1 qui confine par l'élément dS_{12} à une

(1) *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 5e série, t. II, 1896). *Recherches sur l'Hydrodynamique.* Quatrième partie: *Des conditions aux limites*, chapitre IV (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 2e série. t. V, 1903, p. 231).

telle surface S_{12}; dans le temps dt, la viscosité de contact appliquée à l'élément dm_1 effectue un travail $d\tau_{12}\, dS_{12}$ et le frottement de contact effectue un travail $d\Theta_{12}\, dS_{12}$. L'égalité (5) devra alors, en ce qui concerne l'élément dm_1, être remplacée par l'égalité

$$E\frac{dQ_1}{T} + E\, d\sigma\, dm = -\frac{1}{T}\left(d\tau\, dm + d\tau_{12} dS_{12} + d\Theta_{12} dS_{12}\right)$$

ou, en négligeant l'infiniment petit du troisième ordre dm devant l'infiniment petit du second ordre dS_{12},

$$E\frac{dQ_1}{T} = -\frac{d\tau_{12} + d\Theta_{12}}{T} dS_{12}. \tag{12}$$

Comme l'égalité (5), l'égalité (6) peut toujours s'écrire pour tout élément dm qui ne confine pas à une surface telle que S_{12}. On pourra donc écrire

$$E\, dt \int \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K \frac{\partial T}{\partial z}\right) d\varpi$$
$$+ E\int d\sigma\, dm = -\int \frac{d\tau}{T} dm,$$

les intégrales s'étendant à tout le système *sauf à des couches infiniment minces contiguës aux surfaces le long desquelles deux parties du système glissent l'une sur l'autre avec viscosité et frottement;* mais il est clair que nous altérerons seulement chacun des termes de cette égalité d'un infiniment petit d'ordre supérieur en supposant que les intégrales s'étendent au système tout entier; nous pourrons donc faire cette supposition, ce qui nous redonnera l'égalité (8); quant à l'égalité (9), elle demeure toujours valable.

Mais ici, nous devrons poser

$$\left(K_1 \frac{\partial T}{\partial n_1} + K_2 \frac{\partial T}{\partial n_2}\right) dS_{12}\, dt = -(dQ_1 + dQ_2)$$

ou bien, selon l'égalité (12) et l'égalité analogue qui donnerait dQ_2,

$$\left(K_1 \frac{\partial T}{\partial n_1} + K_2 \frac{\partial T}{\partial n_2}\right) dt = d\tau_{12} + d\tau_{21} + d\Theta_{12} + d\Theta_{21}.$$

Dès lors, les égalités (8) et (9) nous donneront

$$(13)\quad \begin{cases} \mathrm{E}dt\int\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \nu}d\Sigma + \mathrm{E}d\mathrm{S} \\ = -\int\frac{d\tau}{\mathrm{T}}dm - \int\frac{d\tau_{12}+d\tau_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} - \int\frac{d\Theta_{12}+d\Theta_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} \\ + \mathrm{E}dt\int\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}^2}\left[\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi. \end{cases}$$

Cette égalité ne suppose pas que la température de la surface limite Σ soit uniforme.

Supposons maintenant que cette température ait la valeur uniforme T_0; en raisonnant comme nous l'avons fait pour tirer l'égalité (11) de l'égalité (10), nous trouverons

$$(14)\quad \begin{cases} d\mathrm{P} = -\mathrm{T}_0\int\frac{d\tau}{\mathrm{T}}dm - \mathrm{T}_0\int\frac{d\tau_{12}+d\tau_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} - \mathrm{T}_0\int\frac{d\Theta_{12}+d\Theta_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} \\ + \mathrm{E}\mathrm{T}_0 dt\int\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}^2}\left[\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi. \end{cases}$$

Si l'on observe que l'on a, en toutes circonstances,

$$(15)\quad \begin{cases} d\tau \leqq 0, \\ d\tau_{12} + d\tau_{21} \leqq 0, \\ d\Theta_{12} + d\Theta_{21} \leqq 0, \end{cases}$$

on voit que l'inégalité (4) est encore établie.

L'égalité (13) donne lieu à quelques remarques intéressantes :

Supposons, en premier lieu, le système entièrement isolé dans l'espace. Chacun des éléments $d\Sigma$ de sa surface terminale laisse passer, dans le temps dt, une quantité de chaleur égale à 0, ce que traduit l'égalité

$$\mathrm{K}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \nu} = 0.$$

L'égalité (13) devient alors

$$(16)\quad \begin{cases} \mathrm{E}d\mathrm{S} = -\int\frac{d\tau}{\mathrm{T}}dm - \int\frac{d\tau_{12}+d\tau_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} - \int\frac{d\Theta_{12}+d\Theta_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} \\ + \mathrm{E}dt\int\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}^2}\left[\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi. \end{cases}$$

Si l'on tient compte des inégalités (15), cette égalité (16) donne le théorème suivant :

L'entropie d'un système isolé dans l'espace ne diminue dans aucune modification réelle subie par ce système.

Pour qu'une modification réelle laisse invariable la valeur de cette entropie, il faut et il suffit :

1° *Que cette modification n'entraîne aucun travail des viscosités ou des frottements ;*

2° *Qu'aucun transport de chaleur n'ait lieu entre les diverses parties du système, soit parce que la température est uniforme, soit parce que la conductibilité est nulle.*

Ainsi se trouve étendue à un cas très général la célèbre proposition de Clausius.

L'égalité (13) permet également une extension intéressante de la notion de transformation non compensée.

Soit $dq\, d\Sigma$ la quantité de chaleur que, dans le temps dt, le système cède à l'extérieur par l'intermédiaire de l'élément superficiel $d\Sigma$; nous aurons

$$dq = -\mathrm{K}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \nu}dt$$

et l'égalité (13) deviendra

$$(14)\quad \left\{\begin{aligned} &\int \frac{dq}{\mathrm{T}}d\Sigma + d\mathrm{S} \\ &= -\frac{1}{\mathrm{E}}\int\frac{d\tau}{\mathrm{T}}dm - \frac{1}{\mathrm{E}}\int\frac{d\tau_{12}+d\tau_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} - \frac{1}{\mathrm{E}}\int\frac{d\Theta_{12}+d\Theta_{21}}{\mathrm{T}}d\mathrm{S}_{12} \\ &\quad + dt\int\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}^2}\left[\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z}\right)^2\right]d\varpi. \end{aligned}\right.$$

On peut, par extension d'une dénomination appliquée par Clausius à un système de température uniforme, donner au premier membre le nom de *transformation non compensée accomplie par le système dans le temps* dt. On voit alors que, *pour un système qui ne glisse pas avec viscosité ou frottement sur les corps voisins, la transformation non compensée ne peut être négative en aucune modification ; pour que cette transformation soit nulle en une modification, il faut et il suffit :*

1° *Qu'aucun travail de viscosité ni de frottement n'accompagne cette modification ;*

2° *Qu'il ne se produise, durant cette modification, aucun échange de chaleur entre les diverses parties du système, grâce à l'uniformité de la température ou à l'absence de conductibilité.*

Toutes ces démonstrations supposent que les échanges de chaleur se font exclusivement par conductibilité; nous laissons de côté le cas, beaucoup plus difficile, où des échanges pourraient se faire par rayonnement.

Il est bon de comparer l'égalité (14) à l'égalité suivante, que l'on obtient en intégrant pour tout le système les égalités telles que (5) et (12).

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned} &\int \frac{dQ}{T} + dS \\ &= -\frac{1}{E}\int \frac{d\tau}{T}dm - \frac{1}{E}\int \frac{d\tau_{12} + d\tau_{21}}{T} dS_{12} - \frac{1}{E}\int \frac{d\Theta_{12} + d\Theta_{21}}{T} dS_{12}. \end{aligned}\right.$$

Cette égalité est exempte de toute hypothèse sur le mode de propagation de la chaleur. Le premier membre, où la première intégrale s'étend à toutes les quantités de chaleur dégagées dans les divers éléments de masse du système, est *la somme des transformations non compensées accomplies en chacun des éléments de masse du système; en aucune modification réelle, cette somme n'est négative; pour qu'elle soit nulle, il faut et il suffit qu'aucun travail de viscosité ni de frottement n'accompagne la modification; l'uniformité de température ou l'absence de conductibilité ne sont plus requises.*

TABLE DES MATIÈRES DES PROCÈS-VERBAUX

ANNÉE 1902-1903

Pages

Bordeaux. — Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 9-11.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1903-1904

199

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1904

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1904

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANDVAL
1881-1882	DE LAGRANDVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANDVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÈGNE	BOULOUCH
1897-1898	BOULOUCH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE
1901-1902	BARTHE	CARLES
1902-1903	CARLES	CARMIGNAC-DESCOMBES
1903-1904	CARMIGNAC-DESCOMBES	BARBARIN

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

Pendant l'année 1903-1904.

COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1903-1904.

MM. CARMIGNAC-DESCOMBES, *Président.*
BARBARIN, *Vice-Président.*
VÈZES, *Secrétaire général.*
RICHARD, } *Secrétaires adjoints.*
HUGOT, }
PRÉVOST, *Archiviste.*
DE SAINT-MARTIN, *Archiviste adjoint.*
CHEVALLIER, *Trésorier.*

Membres du Conseil :
SARRAN,
FIGUIER, ✻,
PÉREZ, ✻,
BAYSSELLANCE, O. ✻,
RENOUS,
DE LAGRANDVAL, ✻,
BOULOUCH,
LESPIAULT, O. ✻.
STROHL, ✻,
BLAREZ,
DROGUET, ✻,
CARLES,

MEMBRES TITULAIRES (1).

MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
*ASTOR, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
AULNAY (D'), propriétaire à Mérignac.
AVRIL, ✻, ingénieur de la Compagnie du Gaz.
BARBARIN, professeur au Lycée.
BARCKHAUSEN, O. ✻, professeur à la Faculté de Droit.
BARTHE, professeur à la Faculté de Médecine.
BAUDEUF (Mme), professeur au Lycée de jeunes filles.
BAYSSELLANCE, O. ✻, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.
BERGONIÉ, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.
BOULOUCH, professeur au Lycée.
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.
CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.
CARMIGNAC-DESCOMBES, ✻, ingénieur, percepteur à Bordeaux.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CAUBET, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
CHADU, professeur au Lycée.
CHAINE, préparateur à la Faculté des Sciences.
*CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.
CHAVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.
CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.
CHEVALLIER, préparateur à la Faculté des Sciences.
CHIPART, ingénieur des Mines.
COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.
COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.
DENIGÈS, professeur à la Faculté de Médecine.
DESBROUSSES, ingénieur des Manufactures de l'État.
DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.
DOUBLET, astronome à l'Observatoire.
DROGUET, ✻, directeur des postes et télégraphes en retraite.
DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.
DUHEM, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.
DUPOUY, professeur agrégé à la Faculté de Médecine.
DURÈGNE, ingénieur des Télégraphes.
ELLIE, ingénieur civil.
FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.
FÉRAUD, professeur à la Faculté des Sciences.
FIGUIER, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
GADEN, négociant.
GARD, chef des travaux à la Faculté des Sciences.
GAULNE (DE), propriétaire.
*GAYON, O. ✻, correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.
GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.
GOUTTES, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.
GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.
GRUVEL, professeur à la Faculté des Sciences.
HADAMARD, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
HAUTREUX, ✻, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.
HUGOT, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.
JOLYET, professeur à la Faculté de Médecine.
JOUET, propriétaire.
JOUGUET, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.
KOWALSKI, professeur de Mathématiques.
KUNSTLER, professeur à la Faculté des Sciences.
LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
LABORDE, sous-directeur de la Station agronomique.
LACROIX, professeur de Mathématiques en retraite.
LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.
LAGRANDVAL (DE), ✻, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.
LANDE, O. ✻, maire de Bordeaux, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.
LASSERRE, chimiste des Douanes.

MM. LENOBLE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
*LESPIAULT, O. ✻, doyen honoraire de la Faculté des Sciences.
LOISEAU, ingénieur en chef des Poudres et Salpêtres.
LOISELEUR, professeur au Lycée.
MANVILLE, préparateur à la Faculté des Sciences.
MARCHIS, professeur à la Faculté des Sciences.
*MICÉ, O. ✻, recteur honoraire.
MONNET, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.
MORISOT, préparateur à la Faculté des Sciences.
MOULINE, préparateur à la Faculté des Sciences.
NABIAS (DE), doyen de la Faculté de Médecine.
PADÉ, professeur à la Faculté des Sciences.
PALMADE, professeur au Lycée de Montpellier.
PÉLABON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PÉREZ, ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences.
PÉREZ (CH.), professeur à la Faculté des Sciences.
PIETTRE, professeur au Lycée de Cahors.
PITARD, maître des conférences à Tours.
PRÉVOST, ingénieur civil des Mines.
RAYET (G.), O. ✻, correspondant de l'Institut, directeur de l'Observatoire.
RENOUS, ingénieur civil.
RICHARD, agrégé de l'Université, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.
ROCH, chimiste.
ROCHOUX, industriel.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SAINT-MARTIN (DE), propriétaire.
SANSON, professeur au Lycée.
SARRAN, professeur au Lycée.
SAUVAGEAU, professeur à la Faculté des Sciences.
SOULARD, industriel.
STROHL, ✻, ingénieur en chef du service maritime.
*TANNERY (P.), O. ✻, ingénieur des Manufactures de l'État, à Paris.
VALLANDÉ (DE), docteur-médecin au Porge (Gironde).
VÊNE, ingénieur civil.
VÈZES, professeur à la Faculté des Sciences.
VIGOUROUX, professeur à la Faculté des Sciences.
WINTREBERT (l'abbé), docteur ès sciences.

MEMBRES HONORAIRES

MM. DARBOUX (G.), C. ✻, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Paris.
DE TILLY, major d'Artillerie, directeur de l'Arsenal d'Anvers.
FORTY (Angelo), ancien professeur de Mathématiques au Lycée Royal de Pise.
FRENET, ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon, à Périgueux.
KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université impériale de Kazan (Russie).

MM. LINDER, O. ✻, inspecteur général des Mines, à Paris.
PIONCHON, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
ROUX, ✻, sous-directeur de l'Institut Pasteur, à Paris.
RUBINI (R.), professeur à l'Université Royale de Naples.
VOLTERRA, membre l'Université royale de Rome.

MEMBRES CORRESPONDANTS

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.
ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan.
ARIÈS, capitaine du Génie.
CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.
DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.
ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.
ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.
GAUTHIER-VILLARS, ✻, libraire-éditeur, à Paris.
GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Université de Coïmbre.
GRAINDORGE, professeur à l'École des Mines, à Liège.
GUIMARAËS, membre de l'Académie de Lisbonne.
GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.
HAILLECOURT, inspecteur d'Académie en retraite, à Périgueux.
HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.
LAISANT, ✻, ancien officier du Génie, député de la Loire-Inférieure.
MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).
PEAUCELLIER, O. ✻, général du génie.
PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).
PONSOT (M[me]), propriétaire aux Annereaux, près Libourne.
ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Cientifica*.
TRÉVISAN DE SAINT-LÉON (comte DE), à Milan.
WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.
ZAWODNY (D[r]), à Vienne.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Séance du 19 novembre 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARLES

Le scrutin pour le renouvellement du Bureau de la Société pour l'année 1903-1904 donne les résultats suivants :

Président	M. CARMIGNAC-DESCOMBES
Vice-Président	M. BARBARIN
Secrétaire général	M. GAYON
Archiviste	M. PRÉVOST
Archiviste adjoint	M. DE SAINT-MARTIN
Trésorier	M. CHEVALLIER
Secrétaires adjoints	MM. HUGOT et RICHARD

Le scrutin pour l'élection des membres du Conseil renouvelables en 1903, fournit les résultats suivants.

Sont élus : MM. Carles, Figuier, Pérez, Renous.

En conséquence, le Conseil est composé comme suit :

Conseil d'administration (1903-1904) :

1re SÉRIE Renouvelable en 1904	2me SÉRIE Renouvelable en 1905	3me SÉRIE Renouvelable en 1906
MM. BAYSSELLANCE.	MM. DROGUET.	MM. CARLES.
BLAREZ.	LESPIAULT.	FIGUIER.
BOULOUCH.	SARRAN.	PÉREZ.
DE LAGRANDVAL.	STROHL.	RENOUS.

Sont ensuite élus membres de la Commission des finances et d'impression : MM. Bayssellance, Boulouch, Carles, de Lagrandval, Pérez.

Avant de quitter le fauteuil de la présidence, M. Carles lit le discours suivant :

MESSIEURS,

Je vous remercie une nouvelle fois de l'honneur que vous m'avez fait en m'appelant au fauteuil de la présidence pendant l'année qui finit aujourd'hui. Mes fonctions n'ont connu que le côté agréable, puisque les corvées étaient partagées entre les secrétaires, MM. Vèzes et Richard, que je remercie bien de leur concours dévoué. Tout d'ailleurs, grâce à l'esprit de confraternité qui règne ici, s'est passé sans incident.

A la réunion des Sociétés savantes, les membres de notre Société ont su tenir bien haut son renom scientifique.

Parmi nos morts les plus connus, vous n'avez pas oublié, pour de nombreux motifs, le regretté professeur et le sympathique collègue Millardet, dont les mérites ont été si bien mis en relief par ses vieux amis de la Faculté. Permettez-moi de rappeler seulement, aujourd'hui, que ce botaniste génial, ce grand travailleur, a trouvé le secret d'être un bienfaiteur public jusque dans sa mort même, puisque une foule d'entre vous avez eu à cœur de combler le vide qu'il a laissé à la Faculté et dans nos rangs, en formant un faisceau d'œuvres remarquables qu'on n'eût connu que plus tard et peut-être même jamais sans cela.

Néanmoins les communications que nous ont apportées les membres étrangers à cette Faculté ont été assez nombreuses, car il me semble que depuis fort longtemps les ordres du jour n'ont été aussi régulièrement chargés. Seuls, les membres recrutés en dehors de l'Université se sont montrés un peu rares; mais nous espérons tous que mon successeur voudra bien user de sa haute influence auprès d'eux pour les ramener à nos séances. En lui en léguant la direction, je le prie d'agréer mes hommages et mon accolade aussi cordiale que traditionnelle.

La candidature de M. Padé, professeur de mécanique à la Faculté des Sciences, présenté par MM. Gayon et Vèzes, est mise à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Sur une réaction nouvelle et générale des tissus, vivants. Essai de détermination directe des dimensions de la micelle albuminoïde;

Par M. H. DEVAUX

—

Si l'on dépose une goutte d'huile à la surface de l'eau, on sait que cette goutte s'étend en une lame très mince à la condition qu'au préalable la surface de l'eau soit bien propre. Le voile huileux ainsi formé est fluide. C'est ce qui arrive avec la plupart des substances qui sont comme l'huile capables de s'étendre sur l'eau, mais non pas avec toutes. J'ai reconnu, en effet, que l'albumine du blanc d'œuf et quelques autres substances sont capables de s'étendre sur l'eau, mais en donnant *une lame plus ou moins voisine de l'état solide* (1).

1. *Essais sur l'albumine d'œuf.* — Une goutte de blanc d'œuf pur, ou mieux délayée dans un égal volume d'eau, s'étend en une lame très mince lorsqu'on la dépose sur une surface d'eau bien nette, c'est-à-dire récemment essuyée. L'extension est toujours nettement limitée, comme il est facile de s'en assurer si l'on a eu le soin de répandre au préalable une poudre inerte sur l'eau avec un tamis.

La mince lame d'albumine, en s'étendant progressivement sur l'eau, repousse la poudre devant elle et dessine à la fin un cercle à bords étoilés et arrondis; en dehors de ce cercle, la tension superficielle et la fluidité de l'eau sont restées normales. Il n'en est pas ainsi dans les limites de la lame. La surface semble y être devenue d'une viscosité telle qu'elle est beaucoup plus voisine de l'état solide que de l'état liquide.

Si l'on dépose une gouttelette d'huile sur l'eau restée libre en dehors de la lame, on voit celle-ci se contracter assez fortement et sa solidité

(1) Il s'agit en fait d'une véritable *coagulation.* C'est ce qu'a reconnu Ramsden dans un mémoire récent (*Proceedings of the Roy. Soc.*, août 1903, p. 156). L'auteur décrit la formation spontanée de lames solides à la surface des solutions d'albumine et de beaucoup d'autres substances. C'est la lecture toute récente de ce mémoire qui m'a porté à publier les résultats que j'avais obtenus de mon côté en août 1902, par des procédés tout à fait différents.

propre devient alors des plus manifestes, comme il est facile de le vérifier par divers procédés. Cette solidité est accompagnée d'une élasticité considérable, de sorte que, si l'on a, par exemple, projeté un petit fragment de papier sur le voile d'albumine, on peut, par le souffle, produire un déplacement accentué du fragment de papier, mais celui-ci revient à sa place primitive dès que ce souffle cesse.

Si, au lieu d'employer une solution de blanc d'œuf à 1/2, on fait usage d'une solution à 1/20 ou 1/100, on constate la même extension à la surface de l'eau. Celle-ci est même plus rapide et surtout elle porte plus loin, c'est-à-dire que la lame produite par un même poids d'albumine possède une surface plus considérable. Toutefois *l'extension de cette lame est encore limitée et l'état solide ne disparaît pas totalement*, à la condition, bien entendu, d'opérer avec des produits purs. Il suffit, du reste, de rétrécir la surface de cette lame à la moitié de sa valeur pour retrouver la cohésion caractéristique signalée ci-dessus.

2. *Application aux êtres vivants.* — Les tissus vivants, quels qu'ils soient, animaux ou végétaux, contiennent tous des substances albuminoïdes soit sous forme de protoplasma, soit sous d'autres formes, par exemple, en dissolution; il est donc à prévoir que les tissus vivants blessés se conduiront comme le blanc d'œuf. Les essais ont porté, pour les végétaux, sur des fruits, tiges, feuilles, racines, graines sèches de plantes supérieures; sur des réceptacles de champignons, sur le thalle de lichens et d'algues. Pour les animaux, les essais ont porté principalement sur les liquides organiques recueillis directement dans le corps au moyen d'une pointe de verre récemment étirée (vers, mollusques, myriapodes, insectes et vertébrés).

Quoique très simples et peu nombreux, tous les résultats obtenus sur les êtres vivants sont concordants: tout tissu vivant blessé abandonne à la surface de l'eau, au contact de laquelle on le place, une ou plusieurs substances qui s'étendent en formant une lame mince à extension toujours limitée; par un rétrécissement suffisant et souvent faible, cette lame passe rapidement d'un état plus ou moins fluide [1] à un état plus ou moins solide. Ces substances sont, très vraisemblablement, les substances albuminoïdes des cellules blessées.

[1] L'existence d'autres substances que les albuminoïdes amène d'ordinaire la fluidité complète quand l'extension est à son maximum.

3. *Essais sur d'autres substances.* — Mêmes résultats généraux avec les diverses substances albuminoïdes isolées par les chimistes : albumine végétale, caséines végétales (conglutine, gluten-caséine, légumine), albumine du blanc et du jaune d'œuf, albumine du sang, caséine chimiquement pure, peptone. Toutefois, toutes ces substances artificiellement préparées sont de beaucoup inférieures au blanc d'œuf naturel et l'extension de plusieurs d'entre elles est des plus médiocres. Exception pourtant doit être faite pour la peptone : celle-ci donne une lame très étendue avec la plus grande facilité. Il est remarquable de voir cette lame se solidifier par rétrécissement tout comme l'albumine. La pepsine se comporte d'une manière identique. Le mucus des escargots et des limaces se conduit comme le blanc d'œuf. Quelques substances non albuminoïdes se comportent aussi d'une manière analogue : saponine, gomme-gutte, gomme-mastic ; en revanche, un grand nombre d'autres, souvent capables de donner des lames minces sur l'eau, ne présentent jamais la solidification que m'a présentée l'albumine : telles sont en particulier la gomme arabique, la gomme adragante et la gélatine. A ce titre mes résultats présentent des différences avec ceux de Ramsden, différences qu'expliquent suffisamment les modes d'obtention, tout à fait dissemblables.

4. *Mesures d'épaisseurs.* — Par des solutions titrées et un compte-gouttes calibré, on peut connaître d'une manière assez approchée le poids d'albumine formant une lame sur l'eau. D'autre part, il est facile de prendre un décalque de cette lame et d'en déterminer la superficie. J'ai pu calculer, de cette manière, le poids d'albumine sèche existant par unité de surface. Ce poids est toujours très faible. Sa valeur absolue est encore incertaine, elle est comprise entre 0,2 et 1 millième de milligramme (2 à 10×10^{-7} grammes) par centimètre carré.

5. *Épaisseur limite.* — En revanche, l'existence même d'une épaisseur limite est tout à fait certaine. L'extension d'une masse quelconque d'albumine, diluée ou concentrée, est toujours limitée et proportionnelle à la quantité de substance. Quand on approche de cette épaisseur limite, on voit un grand changement se manifester : la cohésion caractéristique du corps solide subit un abaissement brusque et considérable sans s'annuler pourtant complètement même à l'épaisseur

minima. Inversement, la cohésion reparaît aussi forte qu'auparavant quand cette épaisseur minima ne fait que doubler.

Ce fait est si remarquable et d'une si haute portée que je n'oserais l'avancer si je n'en étais rigoureusement certain. La vérification en est, du reste, extrêmement facile. Il suffit de produire sur l'eau une lame d'albumine au maximum d'extension, par exemple, dans une cuvette rectangulaire dont elle occupe les trois quarts de la surface. On s'assure d'abord que cette lame ne possède qu'une cohésion extrêmement faible, mais réelle pourtant, en constatant, par exemple, qu'elle se brise en fragments qui flottent séparés sur l'eau libre en gardant leur forme propre. Puis on rétrécit la surperficie de la membrane, par un moyen quelconque, aux 6/10 de sa valeur, ce qui doit augmenter son épaisseur dans la proportion inverse. On constate alors que la cohésion, presque nulle auparavant, est devenue considérable : c'est celle d'une lame vraiment solide quoique élastique. En l'élargissant de nouveau, on ramène l'état presque liquide ; puis encore l'état solide en rétrécissant. On passe ainsi d'un état à l'autre par de simples changements de la surface, c'est-à-dire de l'épaisseur.

Application à la mesure des micelles. — Nægeli est l'auteur d'une théorie célèbre concernant la constitution des colloïdes, et en particulier de l'albumine. Il admet que ces substances sont formées d'un agrégat de particules très petites qu'il appelle les *micelles.* Quand un colloïde se dissout, ce sont ses micelles qui se séparent au sein du liquide, la désagrégation ne pouvant aller plus loin. Si l'on admet cette théorie, on peut en déduire à la fois le mécanisme des faits présentés par l'albumine en lames minces et la grandeur des micelles.

Il est évident, tout d'abord, que la plus mince lame d'albumine qui puisse exister comprendra l'épaisseur d'une micelle. De plus, si cette lame est solide, les micelles devront être au contact, ou au moins aussi rapprochées que dans une masse d'albumine ayant une solidité semblable. De plus, dès qu'on cherchera à étendre une telle lame, les grains qui la constituent seront écartés ; ils perdront dès lors très rapidement leur cohésion réciproque : l'état solide disparaîtra donc très vite pour cette lame micellaire dès qu'on cherchera à la distendre même de très peu. Mais il reparaîtra dès qu'on ramènera les distances primitives en contractant la lame.

Comme on le voit, il y a une concordance très frappante entre les

faits nouveaux signalés ici et ceux que pouvait prévoir la théorie de Nægeli. Je dois ajouter, du reste, que la grandeur des micelles ainsi mesurée est semblable à celles qu'avait calculées Nægeli (1). D'après cet auteur, un micromillimètre cube d'albumine renferme environ 400 millions de micelles, ce qui donne $1{,}5.10^{-7}$ centimètres pour le diamètre moyen d'une micelle. La densité de l'albumine étant 1,344, une lame d'albumine d'un centimètre carré et n'ayant qu'une micelle d'épaisseur pèserait alors :

$$1{,}5.10^{-7} \times 1{,}344 = 2{,}0.10^{-7} \text{ grammes.}$$

C'est une valeur très voisine de celles que j'ai mesurées directement sur les lames d'albumine au maximum de minceur. Les estimations de Weismann pour les dimensions du *biophore* (unité vitale) sont analogues : $\frac{1^{mm}}{200{,}000} = 5.10^{-7}$ centimètres.

Sur un nouveau sulfure de phosphore ;

Par R. BOULOUCH.

M. Lemoine a indiqué l'action directe, à chaud, du soufre sur le sulfure P^4S^3, comme un mode de préparation de sulfures supérieurs de phosphore; mais les corps ainsi obtenus sont insolubles dans le sulfure de carbone, difficilement cristallisables, souvent visqueux, et il est dès lors très malaisé de constater s'ils présentent les caractères des composés définis.

M. Dervin a fait agir le soufre sur P^4S^3, en exposant à la lumière une dissolution mixte de ces deux corps; il a obtenu ainsi, après un ou deux mois, des cristaux de sulfure PS^2 (ou P^3S^6) et de petits grains cristallins jaunâtres auxquels il attribue la formule P^8S^{11}, par analogie d'aspect avec un corps obtenu en faisant chauffer jusqu'à

(1) Nægeli, *Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre.* München, 1884, p. 61. — Voy. aussi O. Hertwig, *La cellule et les tissus.* Trad. de l'allemand par Charles Julin. Paris, Carré, 1894, p. 321.

180° la solution sulfocarbonique mixte. En expérimentant dans les mêmes conditions, j'ai obtenu des poudres cristallines qui, lavées au sulfure de carbone, ont présenté tantôt la composition exacte P^2S^3, tantôt des compositions intermédiaires entre P^2S^3 et P^4S^5, selon la richesse de la solution en soufre, et la durée de l'exposition à la lumière; de plus, pendant la fusion de ces corps, on voit nettement qu'ils sont le siège d'une vive réaction; j'ai donc été conduit à les considérer comme des mélanges de soufre amorphe et d'un sulfure de phosphore.

Le phénomène lent et peu net devient, au contraire, d'une netteté admirable, si, opérant sur des solutions peu concentrées, on ajoute au liquide quelques paillettes d'iode; la coloration disparaît rapidement, surtout à une vive lumière et au bout d'un jour ou deux on voit les parois du flacon insolé se tapisser d'une multitude de petits cristaux fort nets qui se groupent en petites masses sphériques légèrement adhérentes au verre.

Ces cristaux, lavés au sulfure de carbone pur, desséchés, finement pulvérisés, lavés de nouveau et enfin essorés, retiennent une notable proportion de sulfure de carbone; le dissolvant n'est pas complètement chassé, même si l'on maintient la poudre cristalline, pendant six heures, à 100°, dans un courant de gaz carbonique sec; pour l'éliminer à peu près entièrement il faut arriver à la fusion de la matière.

Ce corps a été préparé dans des conditions très diverses, en variant les conditions de l'expérience et surtout les proportions relatives des deux corps réagissants; lorsque le soufre est en excès, on est averti de la fin de la réaction par la réapparition de la coloration de l'iode. La composition des cristaux a toujours été conforme à la formule P^4S^5 avec un très léger excès de soufre imputable au soufre insoluble, et un léger déficit en phosphore dû sans doute à une oxydation pendant les manipulations, car il a disparu quand on s'est dispensé de pulvériser la matière.

L'action catalytique de l'iode est corrélative de l'existence d'iodosulfures dont quelques-uns sont connus et qui sont, comme je l'ai vérifié directement, détruits par le soufre avec mise en liberté d'iode.

Le sulfure P^4S^5 ne semble pas subsister aux températures élevées.

Séance du 3 décembre 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

M. Vèzes est élu Secrétaire général, en remplacement de M. Gayon, non acceptant.

M. Padé, professeur de mécanique à la Faculté des Sciences, est élu membre titulaire.

La Société décide de charger M. Paul Tannery de la représenter au prochain Congrès des Sociétés savantes, à Paris.

M. Paul Tannery se propose de traiter la question suivante : « Des services que les Sociétés savantes pourraient rendre à l'histoire des Sciences. »

Recherches sur les lames très minces, liquides ou solides; existence d'un minimum d'épaisseur;

Par M. H. DEVAUX.

La connaissance des phénomènes de la physique moléculaire devient de plus en plus nécessaire à ceux qui s'occupent de physiologie générale. De là les recherches que j'ai entreprises depuis plusieurs années, tout en poursuivant mes travaux de botanique pure. J'ai porté spécialement mon attention sur l'étude des lames minces.

1. *Limite d'extension des liquides sur l'eau :*

a. Si l'on touche une surface d'eau libre, poudrée avec du talc, avec un fil capillaire portant une trace d'huile, l'huile s'étend sur l'eau suivant un cercle manifesté par l'écartement du talc. L'écartement est très brusque parce que la tension superficielle normale de l'eau subit un abaissement subit et considérable. Mais le cercle formé est limité, son extension s'arrête brusquement quoi qu'il subsiste de l'eau libre

tout autour. Toutefois, cette eau est-elle vraiment *libre?* Des traces d'impuretés pourraient l'occuper et arrêter l'extension de l'huile? Il n'en est rien. Touchons, en effet, un autre point de la surface, loin du premier, avec une trace d'huile : un nouveau cercle se forme par écartement du talc, *mais le premier cercle n'en est pas modifié;* aucune impureté équilibrante n'existait donc en dehors de ce cercle; s'il en eût existé, sa surface aurait dû se déformer et diminuer.

Il y a donc une limite réelle à l'extension de l'huile sur l'eau. Et quand cette limite est atteinte, la tension superficielle est celle de l'eau pure, même pour l'eau huilée.

b. On peut aussi opérer autrement, répandre d'abord sur l'eau un voile général d'huile et le poudrer, puis essayer d'en élargir une petite portion. Tout d'abord la surface entière s'étend parce que la couche d'huile est assez épaisse. Mais il arrive toujours un moment où l'extension s'arrête : la région huilée, marquée par le talc, reste en arrière, tandis qu'il se produit une surface d'*eau libre*, sans talc ni huile. La limite est très nette, et l'on a côte à côte les deux surfaces ayant une même tension superficielle : l'une d'eau libre, l'autre d'eau huilée en extension maxima.

J'ai effectué ces expériences sur l'huile d'olive, mais j'ai vérifié les résultats sur divers corps analogues : *Oléine pure, huile d'amandes douces, de lin, de navette, de colza, de ricin, de foie de morue, de pieds de bœuf; beurre, graisse de porc, huile minérale, huile de houille, huile de vaseline, pétrole; acide oléique, oléate de soude,* etc. Dans tous les cas, il y a une limite certaine à l'extension sur l'eau pure. Cette limite est plus précise avec l'oléine pure, car avec toutes les autres huiles il y a un petit retrait après l'extension maxima.

L'*acide oléique* et l'*oléate de soude* possèdent une puissance d'extension extraordinaire. Une trace infime de ces substances écarte le talc régulièrement et lentement sur un cercle considérable. Mais il y a toujours une limite, même pour ces substances.

2. *Épaisseurs à la limite :*

Par le procédé indiqué dans ma note précédente (1), ou par des procédés analogues, j'ai mesuré l'épaisseur à la limite pour l'huile d'olive, l'oléate de soude et l'acide oléique.

(1) *Procès-verbaux Soc. Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, nov. 1903.

J'ai trouvé les valeurs suivantes :

Huile d'olive...	0,7 à $0,9 \times 10^{-7}$	grammes par centimètre carré.
Oléate de soude.	1 à 2×10^{-9}	
Acide oléique...	0,4 à 1×10^{-9}	

L'hétérogénéité de l'huile d'olive diminue la précision ; il est probable qu'avec l'oléine pure la limite sera un peu plus basse, voisine de $0,5 \times 10^{-7}$.

La minceur de la lame ainsi formée est déjà grande, elle est identique à celle trouvée par lord Rayleigh (1) comme épaisseur de la *couche inactive* de l'huile sur l'eau, c'est-à-dire ne diminuant pas la tension superficielle de l'eau. Elle est aussi très voisine de l'épaisseur minima des pellicules liquides sur mercure mesurée par K. Fischer (2). Mais la minceur de la lame de savon et d'acide oléique dépasse tout ce qu'on aurait pu croire accessible à l'observation directe.

3. *Variations de la tension superficielle avec l'épaisseur :*

Au maximum d'extension de l'huile sur l'eau, aucune cohésion sensible n'existe entre les diverses régions de la surface, huilée ou non huilée.

Mais si l'on rétrécit de moitié la surface occupée par une couche d'huile, on observe la cohésion (3) très forte de toute la surface et le camphre posé sur cette eau ne s'agite presque plus. Ces deux caractères montrent que l'huile, en doublant d'épaisseur, a fortement diminué la tension superficielle de l'eau. En élargissant à nouveau, on voit le phénomène inverse se produire. Lord Rayleigh avait déjà observé cette chute très brusque de l'action de l'huile sur la tension superficielle de l'eau par une faible diminution de l'épaisseur de la couche (4). Mes mesures correspondent absolument aux siennes : *la presque totalité de l'action de l'huile sur l'eau est due à une couche pesant moins de 2×10^{-7} grammes par centimètre carré.* Toutefois,

(1) *Philosophical Magazine*, vol. 48, 1899.

(2) *Wied. Ann.*, vol. 68, 1899.

(3) Cohésion mais non solidité ; la couche d'huile est bien liquide, mais on ne peut modifier sa superficie en un point sans que la modification se transmette à l'ensemble.

(4) *Loc. cit.*

l'extension en lames plus minces, surtout dans le cas de l'acide oléique et du savon, montre, avec certitude, qu'une action existe encore, quoique très faible, au delà de cette *dimension critique*. Ce n'est que pour l'épaisseur limite, reconnue plus haut, que la tension superficielle de l'eau à surface souillée est rigoureusement égale à celle de l'eau pure.

4. *Lames minces solides :*

En déposant sur l'eau une goutte pas trop diluée de cire ou d'acide stéarique dans la benzine, cette goutte s'étend, puis s'évapore et laisse une lame mince de ces substances. Cette lame est solide. Il est intéressant de chercher s'il existe aussi pour ces lames minces une limite d'épaisseur et si l'état solide se conserve jusqu'à la limite.

Les essais faits sur quelques corps montrent avec netteté qu'il y a, en effet, une limite d'épaisseur; et qu'*à cette même limite l'état solide subsiste encore, quoique très affaibli (cire d'abeilles et cire végétale, mastic, acide margarique, paraffine, acide stéarique, sulfure de cuivre)*. Pour certains corps *(colophane)*, le fait est moins certain, ce qui tient probablement à des impuretés liquides.

Cette persistance d'un état solide très affaibli nous avait déjà été révélée par les lames minces d'albumine et de corps analogues (1) pour une épaisseur voisine de 2 à 10×10^{-7} grammes par centimètre carré. J'ai pris également des mesures de l'épaisseur minima possible pour les corps suivants :

Colophane........	2×10^{-7}	grammes par centimètre carré.
Paraffine.........	0,5 à $1,5 \times 10^{-7}$	
Acide stéarique....	1,7 à 2×10^{-7}	
Sulfure de cuivre..	2 à 3×10^{-7}	
Cellulose.........	1 à 2×10^{-6}	

Les trois premières substances ont donné des lames minces par l'emploi de solutions dans la benzine. Le sulfure de cuivre a été obtenu par l'action de H^2S gazeux sur une goutte d'une solution titrée de sulfate de cuivre étendue sur verre. La cellulose a été employée en solution dans la liqueur de Schweitzer, laquelle s'étend sur l'eau. La

(1) Devaux, *loc cit.*

valeur mesurée pour cette dernière substance est, du reste, sujette à revision.

On voit que l'épaisseur limite des lames *solides* les plus minces est en général voisine de 1 à 2.10^{-7} grammes par centimètre carré.

5. *Changement de cohésion avec l'épaisseur :*

En rétrécissant la surface occupée par une lame mince d'acide stéarique ou de cire à la limite, on voit apparaître et monter rapidement la cohésion caractéristique d'un corps solide. Il suffit de doubler l'épaisseur pour passer d'un voile quasi liquide à une membrane nettement solide. Inversement, si l'on cherche à étendre de nouveau la surface, le voile tend aussi de nouveau à s'étendre quoique moins nettement que dans le cas des liquides. Mais en même temps sa cohésion décroît très vite; puis l'extension du voile s'arrête à peu près à la limite primitive (sauf si l'on avait fortement rétréci jusqu'à plisser la lame), avec une cohésion très faible. On peut ainsi par de simples variations de la surface, c'est-à-dire de l'épaisseur, faire apparaître ou presque annuler la cohésion propre de la lame solide. Ce phénomène remarquable est des plus nets; il est d'une allure exactement parallèle aux variations de la tension superficielle signalées plus haut pour l'huile sur l'eau.

Si la solution employée est trop diluée, il peut arriver que la goutte s'étende sur une surface trop grande. Dans ce cas, la substance qui reste après évaporation ne présente absolument aucune cohésion, pas de solidité même simplement visqueuse, ni même de cohésion liquide comme une lame d'huile au-dessus de l'épaisseur minima (sauf la colophane). Mais si l'on rétrécit la surface, on voit tout à coup la cohésion solide apparaître, puis monter rapidement jusqu'à l'état solide bien caractérisé. Tout se passe, en un mot, comme si *la substance était formée par des grains solides séparés*, comme ceux même de la poudre dont on se sert pour garnir la surface. Tant que les grains ne sont pas au contact, la surface reste parfaitement liquide malgré leur présence. Dès qu'ils se touchent, elle devient rigide.

6. *Dimension critique des corps :*

1. *Liquides.* — Les faits observés sur les huiles et les hydrocarbures permettent d'affirmer que la *tension superficielle* de ces liquides est en rapport avec l'épaisseur sous laquelle ils se présentent. *Il existe une*

dimension critique pour la tension superficielle des liquides. Si l'on en juge d'après les faits étudiés ici, cette dimension, exprimée en millimètres, est comprise pour l'huile d'olive à peu près entre 1 et 2 μμ. Entre ces limites la tension superficielle de l'huile subit des variations énormes, tandis que ces variations sont presque nulles en deçà ou au delà.

2. *Solides.* — Les corps solides, réduits en lames minces, présentent des phénomènes tout à fait parallèles, à la condition de considérer la cohésion spéciale à l'état solide comme l'équivalent de la tension superficielle. Cette cohésion se maintient très nette jusqu'à une certaine épaisseur, puis s'annule très brusquement et en totalité dès que cette épaisseur diminue de moitié. *Il existe donc aussi une dimension critique pour la cohésion des substances à l'état solide.*

Il est remarquable de constater que *les dimensions critiques sont très voisines;* qu'il s'agisse de liquides ou de solides, elles sont toujours dans le voisinage de 1 à 3 μμ. C'est du moins ce que montrent les quelques mesures prises et que je me propose de multiplier.

Or, les états de la matière sont caractérisés, avant tout, par des propriétés mécaniques. Pour les liquides, la fluidité et la tension superficielle; pour les solides, l'absence de fluidité et la cohésion. L'existence d'une *dimension critique*, pour laquelle ces caractères essentiels de l'état liquide et de l'état solide ne sont plus conservés, est un fait de nature à nous éclairer sur la nature même de ces états de la matière.

Sur les alliages de fer et de tungstène;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Les applications industrielles importantes auxquelles donnent lieu les alliages de fer et de tungstène ont, depuis longtemps, sollicité la recherche scientifique.

Dès 1834, *Berthier* (1) forma des corps de ce genre. En 1863,

(1) Berthier, *Annales de chimie et physique*, XLIV, et *Annales des mines*, 1834.

Leguen [1] observa que les fontes au coke, amenées à fusion avec du wolfram (moins de 2 p. 100), tendent à se rapprocher de l'acier. L'année suivante [2], il montra que les fontes au charbon de bois acquièrent, de même, plus de ténacité; certaines renfermaient jusqu'à 2,5 p. 100 de tungstène. En opérant dans des fourneaux à la Wilkinson [3], leur teneur s'éleva à 8,84 p. 100. En 1867, le même auteur [4] projeta dans de la fonte décarburée au Bessemer, à la place de spiegeleisen, une fonte grise quelconque wolframée à 6,42 et 8,64 p. 100 de tungstène. Ce métal, après s'être réparti dans toute la masse, lui donna un acier à 0,35 p. 100 environ, utilisable pour la confection de pièces très résistantes, rails, ressorts, etc. Deux ans plus tard [5], il incorpora 9,21 p. 100 de tungstène dans la fonte blanche servant à la recarburation et il en recarbura de la fonte grise, au Bessemer, dans le but d'obtenir un acier très doux. Son alliage, qui renfermait 0,558 p. 100 de tungstène et une proportion de carbone moitié moindre de celle des aciers pour rails, était très doux, très résistant et susceptible de prendre une belle trempe.

En 1868, *Caron* [6] confirma l'augmentation de dureté et surtout de ténacité des aciers wolframés. En 1883, *Gruner* [7] fit la remarque que les aciers au tungstène s'oxydent moins que les aciers ordinaires. En 1887, *Osmond* [8] observa que le tungstène, de même que le manganèse, retarde à la fois le changement moléculaire du fer et la recalescence. Enfin, de nombreux savants tels que *Philipp, Bernouilli, Oxland, Guittot* et *Chavannes, Heppe, Schneider* vinrent confirmer ou augmenter nos connaissances sur les alliages de fer et de tungstène.

Ce n'est que plus tard qu'on signala l'existence de composés définis.

(1) LEGUEN, *Sur les essais de fonte au wolfram* (*C. R.*, t. LVI, p. 593, année 1863).

(2) LEGUEN, *Effets du wolfram sur les fontes au charbon de bois* (*C. R.*, t. LIX, p. 786, année 1864).

(3) LEGUEN, *Moyen de se servir de fourneaux à la Wilkinson pour allier, à l'aide du wolfram réduit, le tungstène et la fonte* (*C. R.*, t. LXIII, p. 967, année 1866).

(4) LEGUEN, *Acier Bessemer au tungstène* (*C. R.*, t. LXIV, p. 619, année 1867).

(5) LEGUEN, *Nouvel essai de fabrication d'acier Bessemer au tungstène* (*C. R.*, t. LXVIII, p. 592, année 1869).

(6) CARON, *Des effets produits par l'introduction des métaux du wolfram dans la fabrication du bronze, de la fonte et de l'acier* (*Annales de chimie et physique*, série 3, t. LXVIII, p. 143, année 1868).

(7) GRUNER, *Recherches sur l'oxydabilité relative des fontes, des aciers et des fers doux* (*C. R.*, t. XCVI, p. 195, année 1883).

(8) OSMOND, *Rôle chimique du manganèse et de quelques autres corps dans les aciers* (*C. R.*, t. CIV, p. 985, année 1887).

Et d'abord *Poleck* et *Grützner* (1) qui, en 1893, d'un échantillon provenant des usines de Bierman, retirèrent des cristaux très nets, durs comme le corindon, de formule $FeTu^2$. Ensuite, *S.-J. de Benneville* (2) qui, l'année suivante, y reconnut un corps de composition voisine de Fe^3Tu^2. Puis *Norton* (3) qui, en 1897, analysa un alliage remarquable par sa dureté; les chiffres publiés correspondraient, à peu près, à la formule $FeTu^4$. Enfin, cette même année, *A. Carnot* et *Goutal* (4) isolèrent d'un ferrotungstène à 6 p. 100, peu carburé, le composé Fe^3Tu. De plus, d'après ces auteurs, *Behrens* a trouvé, dans des ferrotungstènes à 50 p. 100, un alliage cristallisé en octaèdres de formule voisine de Fe^2Tu.

Ces différents travaux, visant la recherche d'*espèces définies*, procèdent de la même méthode, à savoir : isoler ces composés de produits sidérurgiques, tels que les fontes et les aciers, au sein desquels ils ont pris naissance. Il n'est pas étonnant que de semblables milieux, issus eux-mêmes soit du haut fourneau, soit du Bessemer qu'alimentent des matières premières très complexes, aient engendré des corps présentant des formules si variées. Nous avons estimé qu'il y aurait intérêt à faire le contraire : 1° séparer, au préalable, les composants des différents produits qui les accompagnent, de façon à ne faire concourir à la formation de leurs composés que des matières premières exemptes de toute impureté; 2° réduire ensuite leurs oxydes par voie aluminothermique. En d'autres termes, substituer la méthode synthétique à la méthode analytique.

L'oxyde de fer était préparé au moyen de clous de Suède. Par attaque à l'eau régale, suivie de calcination au rouge sombre, on obtenait l'oxyde rouge Fe^2O^3 et, au rouge vif, l'oxyde noir Fe^3O^4. L'oxyde de tungstène était retiré du tungstate d'ammoniaque du commerce que l'on purifiait jusqu'à disparition complète de la silice. Par calcination, puis réduction dans l'hydrogène au-dessous de 400°, on formait l'oxyde inférieur, voisin de TuO^2; par grillage, à l'air, c'était l'acide tungstique TuO^3 auquel on donnait naissance.

Quatre essais ont été réalisés dans des creusets en terre dont l'inté-

(1) POLECK et GRUTZNER, *Der chem. Gesellschaft*, t. XXVI, p. 36, année 1893.

(2) DE BENNEVILLE, *Journal of chem. Soc.*, t. XVI, p. 297, année 1894.

(3) NORTON, *Journal of am. Soc.*, t. XIX, p. 110, année 1893.

(4) CARNOT et GOUTAL, *Recherches sur l'état où se trouvent dans les fontes et les aciers les éléments autres que le carbone* (*C. R.*, t. CXXV, p. 213, année 1897).

rieur était fortement brasqué d'une couche épaisse de magnésie. Les corps, mis en œuvre, réagissaient dans les proportions suivantes :

1er ESSAI

Oxyde de fer noir	400gr
Oxyde inférieur de tungstène.	50
Aluminium en poudre	90

2e ESSAI

Oxyde de fer noir	400gr
Oxyde inférieur de tungstène.	150
Aluminium en poudre	105

3e ESSAI

Oxyde de fer noir	600gr
Oxyde inférieur de tungstène.	300
Aluminium en poudre	190

4e ESSAI

Oxyde de fer rouge	50gr
Oxyde inférieur de tungstène.	35
Acide tungstique	200
Aluminium en poudre	45

Les trois premiers essais ont respectivement fourni trois culots métalliques, parfaitement homogènes ; le dernier n'ayant donné qu'un alliage mal fondu, intérieurement imprégné de scorie, nous l'avons rejeté. Les trois culots de belle venue accusent à l'analyse des teneurs en tungstène de 2,30 p. 100 pour le premier essai, 6,21 p. 100 pour le second et de 46,25 p. 100 pour le troisième. L'aluminium y fait complètement défaut, en sorte que le reste n'est uniquement constitué que par du fer libre ou combiné. Ils présentent les propriétés communes d'être mous (le premier s'écrase facilement sous le marteau), peu cassants, grenus ou lamellaires ; paraissant d'autant moins cassants et d'autant moins lamellaires que la proportion de fer s'y trouve en quantité plus grande. Le barreau aimanté les influence, c'est-à-dire que des particules métalliques, détachées du bloc, sont attirées à la façon de la limaille de fer. Cette influence paraît diminuer à mesure que la proportion de tungstène augmente. L'acide chlorhydrique les attaque vivement, même lorsqu'il est étendu au dixième ; une douce chaleur favorise l'action. Du fer seul entre en solution ; il ne passe, à la longue, dans la liqueur, que de très faibles quantités de tungstène qui finissent par la colorer en bleu. Le résidu, abandonné par l'acide, n'est plus sensible à l'action de l'aimant. L'eau régale les détruit complètement en dissolvant le fer et déposant de la poudre d'acide tungstique qui entrave de plus en plus son action.

Des faits précédents, il résulte qu'il y a du fer, à l'état libre, disséminé dans les trois culots et que l'attraction magnétique n'est imputable

qu'à la présence de ce fer libre, de sorte qu'un traitement prolongé à l'acide chlorhydrique étendu le faisant disparaître, on pourra facilement isoler celui qui s'y trouve à l'état combiné. Ce traitement, à l'acide chlorhydrique étendu, a été réalisé d'abord, puis continué par le même agent concentré et chaud qui a épuisé la masse de tout son métal libre. Le culot n° 1 n'a déposé que des boues noirâtres, qui contenaient évidemment du fer et du tungstène, mais elles étaient plus ou moins altérées, leur altération paraissant provenir de ce que la poudre métallique isolée se serait oxydée pendant la manipulation, à la façon de certains métaux pulvérulents tels que le fer. On n'en a pas poursuivi l'étude. Le culot n° 2, a laissé un abondant résidu de grains cristallins, dans lequel la teneur en tungstène était montée de 6,21 p. 100 à 67,00 p. 100. Du culot n° 3, l'acide chlorhydrique a détaché des fragments métalliques lamellaires cristallins dans lesquels la teneur en tungstène était passée de 46,25 p. 100 à 68,41 p. 100 (chiffre voisin du précédent). Enfin, on a prélevé 3,22 grammes du résidu à 67,00 p. 100, abandonné par le culot n° 2, et on les a traités par l'eau régale, une heure durant, et lavés ensuite à l'eau, puis à l'ammoniaque successivement afin de dépouiller le corps résiduel de l'acide tungstique qui le souillait. Ce corps, encore d'aspect métallique, cristallin, ne pesait plus que 1,50 grammes, c'est-à-dire qu'il avait perdu 53 p. 100 de son poids. Soumis à une nouvelle analyse, il a accusé une proportion de tungstène de 68,10 p. 100, ce qui montre que sa teneur n'avait pas changé sensiblement.

Mode d'analyse. — Attaque, dans le platine, de la matière porphyrisée, par un mélange de carbonates et d'azotates alcalins en fusion, jusqu'à désagrégation complète. Reprise de toute la masse par l'eau : le tungstate alcalin formé se dissout, le fer reste à l'état d'oxyde insoluble. Filtrer : le fer est retenu sur le filtre et pesé à l'état d'oxyde Fe^2O^3 ; le tungstène, entraîné dans la liqueur, est précipité par le nitrate mercureux et pesé sous forme d'acide tungstique, après calcination à l'air.

RÉSULTATS

A Résidu extrait par HCl étendu du culot n° 2, à 6,21 p. 100 de tungstène			B Résidu extrait par HCl étendu du culot n° 3, à 46,25 p. 100 de tungstène		
Fer	32,89	p. 100	Fer	30,95	p. 100
Tungstène	67,00	—	Tungstène	68,41	—
	99,89			99,36	

C Résidu abandonné par l'eau régale après l'attaque du corps A à 67 p. 100.		D Théorie pour Fe^3Tu^2	
Fer	31,00 p. 100	Fer	31,34 p. 100
Tungstène.	68,10 —	Tungstène	68,66 —
	99,10		100,00

Conclusions. — I. Par voie aluminothermique, nous préparons un certain nombre de fers wolframés dans lesquels la teneur en tungstène peut atteindre 46,25 p. 100; le reste étant uniquement constitué par du fer.

II. Ces alliages sont caractérisés par leur propriété magnétique et par une extrême pureté.

III. Épuisés par l'acide chlorhydrique étendu, qui s'empare de la totalité de fer libre uniquement, ils apparaissent sous la forme de grains ou de fragments métalliques lamellaires, cristallins, non magnétiques, dans lesquels la teneur en tungstène monte et se maintient à un *chiffre constant*, très voisin de 68,66 p. 100.

IV. Cette nouvelle forme à teneur très voisine de 68,66 p. 100, énergiquement attaquée par l'eau régale de façon qu'un poids déterminé soit réduit de plus de moitié, accuse à l'analyse un chiffre en tungstène encore très rapproché de 68,66 p. 100, c'est-à-dire *sensiblement constant.*

V. Les *ferrotungstènes purs*, de teneur en tungstène pouvant atteindre 46,25 p. 100, sont donc constitués par du fer libre associé au corps Fe^3Tu^2.

Je me propose : 1° de vérifier si le corps Fe^3Tu^2 est réellement un composé défini; 2° de rechercher ce qui se passe pour des alliages à plus forte teneur.

Contribution à l'étude des alliages de manganèse et de tungstène;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de manganèse et de tungstène n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude; il faut en chercher la raison dans la difficulté que l'on avait jusqu'à ces derniers temps à obtenir ces métaux purs. En revanche les métallurgistes fabriquent depuis longtemps leurs alliages avec le fer et nombreux sont les travaux publiés sur ce point; ils ont, néanmoins, rarement été obtenus purs. En outre du carbone et du silicium, les ferro-tungstènes industriels contiennent bien souvent du manganèse (1). Aussi, avons-nous pensé que la préparation et l'étude des alliages purs de manganèse et de tungstène pourraient aider à la connaissance de l'état dans lequel ces métaux se trouvent dans les produits de la sidérurgie.

Nous avons pris un soin tout spécial à éviter les causes d'erreur qui proviennent souvent de traces d'impuretés. La présence, dans certains alliages de moins de $\frac{1}{100}$, d'un corps étranger suffit quelquefois, en effet, à changer leurs propriétés et à modifier profondément la face d'une question.

Pour obtenir les alliages qui nous ont servi au cours de cette étude, nous avons eu recours à l'aluminothermie. Nous avons opéré d'une façon analogue à celle qui nous avait déjà donné de si bons résultats pour la préparation des alliages de manganèse et de molybdène. Pour les détails expérimentaux nous renvoyons au travail déjà publié sur ce sujet (2).

L'oxyde de tungstène employé est soit l'acide tungstique TuO^3, soit l'oxyde inférieur TuO^2, soit un mélange des deux, suivant que l'on veut obtenir une réaction plus ou moins vive et partant un plus ou moins grand dégagement de chaleur.

Ces deux oxydes étaient préparés au moyen du tungstate d'ammo-

(1) LEGUEN, *C. R.*, 65, p. 393; 59, p. 786; 63, p. 967; 64, p. 619; 68, p. 592.
. OSMOND, *C. R.*, 104, p. 985.

(2) Comptes rendus des séances de la Société des Sc. ph. et nat. de Bordeaux, séances du 19 février et du 5 mars 1903.

niaque pur du commerce, reconnu exempt de toute trace de silicium et de fer. Par calcination, à l'abri de l'air et réduction du produit obtenu dans l'hydrogène au-dessous de 400°, on avait l'oxyde inférieur TuO^2; par grillage à l'air on obtenait l'acide tungstique TuO^3.

Nous avons donc préparé une série de quatre alliages, de teneur croissante en tungstène :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Tu p. 100 . . .	12,21	20,25	25,40	60,05
Mn p. 100 . . .	87,54	79,10	73,80	39,20
	99,75	99,35	99,20	99,25

et exempts d'aluminium, de silicium et de fer.

Ces alliages sont blancs et très brillants, leur texture est grenue et serrée, ils sont très cassants et se réduisent en poussière sous le marteau, ils paraissent peu altérables à l'air.

L'action des acides sur ces alliages est très nette; l'acide acétique étendu, l'acide chlorhydrique à 2 p. 100, par exemple, les attaquent vivement, même à froid. Le manganèse se dissout et il reste un résidu pulvérulent, d'aspect métallique, qui n'est plus attaqué même par ces acides concentrés et chauds. A l'analyse, ce résidu accuse une très forte proportion de tungstène, de 93 à 97 p. 100 et une faible teneur en manganèse, de 3 à 5 p. 100 seulement.

Si l'on remarque que le poids atomique du tungstène est très élevé, 184, et que la composition centésimale de l'alliage $MnTu^4$, par exemple, correspondrait à 93 p. 100 de tungstène, on peut penser que ce résidu est constitué par un alliage dans ce genre; il n'en est rien cependant et un examen attentif des faits nous a conduit à rejeter cette hypothèse.

Nous avons, en effet, remarqué au cours des analyses :

1° Que pour divers échantillons extraits du même culot les chiffres obtenus différaient quelquefois entre eux de plusieurs unités ;

2° Qu'il y avait un manque que l'on ne pouvait retrouver et s'élevant parfois à 5 ou 6 p. 100;

3° Que l'on ne trouvait que des traces d'aluminium dans les culots tandis qu'il en existait des quantités notables dans le résidu, même après une ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique concentré;

4° Que, lorsque l'attaque aux carbonates fondus n'était pas prolon-

gée d'une façon exagérée, l'action était incomplète et qu'il y avait un résidu;

5° Enfin, que ce résidu était constitué par de l'alumine fondue, très riche en oxyde de manganèse incorporé.

En présence de ces faits, nous avons alors pensé que ces échantillons, que nous supposions être un alliage très riche en tungstène, contenaient, comme impureté, de la scorie provenant de la préparation, et que c'était cette scorie qui, partiellement attaquée au cours des analyses, fournissait les petites quantités d'alumine et de manganèse trouvés; et cependant les culots étaient soigneusement nettoyés avant toute attaque. Un examen approfondi de la cassure de l'un d'eux nous y a alors fait découvrir une quantité notable de petits grains microscopiques de scorie, inclus dans la masse, et ce sont ces grains qui, demeurant inattaqués par les acides, se concentrent dans le résidu. Ainsi s'explique la divergence dans les résultats pondéraux obtenus.

Nous nous sommes alors efforcé d'obtenir, au cours de la préparation des culots, une fusion plus complète de la masse et nous y sommes parvenu, d'abord en opérant sur une quantité plus considérable de matière, ensuite en augmentant la chaleur fournie par la réaction en employant des oxydes plus oxygénés. C'est ainsi que l'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4, mis en œuvre tout d'abord, a été additionné de 10 p. 100 de bioxyde MnO^2, et que l'oxyde de tungstène TuO^2 a été mélangé à 50 p. 100 d'acide tungstique TuO^3.

Pour obtenir l'alliage n° 5, par exemple, nous avons pris :

Oxyde salin de manganèse Mn^3O^4	360	grammes.
Bioxyde de manganèse MnO^2.	40	—
Oxyde inférieur de tungstène TuO^2. . . .	100	—
Acide tungstique TuO^3	100	—
Aluminium en limaille	150	—

Dans ces conditions, et en ayant soin, par surcroît, de secouer légèrement le creuset pendant le premier refroidissement, on a obtenu un culot bien fondu, ne contenant aucune inclusion de scorie et pesant 250 grammes. Il contient :

Manganèse	44,33
Tungstène	55,12
	99,45

Attaqué par l'acide chlorhydrique étendu à 2 p. 100, il a donné un résidu qui, à l'analyse, n'accuse plus que des traces de manganèse. C'est du tungstène métallique pur.

Voici les chiffres trouvés :

	I	II
	—	—
Tungstène.	99,35	99,55
Manganèse et résidu.	0,37	0,54
	99,72	109,09

Ce tungstène se présente sous la forme d'une poudre métallique gris d'acier, très lourde, réfractaire à l'action des acides, mal attaquée par l'eau régale avec formation d'acide tungstique. Le bisulfate de potasse en fusion l'attaque vivement avec dégagement de gaz sulfureux; les carbonates de potassium et de sodium fondus l'attaquent aussi, énergiquement, avec formation de tungstates alcalins.

Analyse. — Fusion au creuset de platine du corps porphyrisé avec un mélange de carbonates et d'azotates alcalins. Après refroidissement, reprise par l'eau et adjonction de quelques gouttes d'alcool, quelques heures d'ébullition et le manganèse est complètement précipité. Filtrer : le manganèse et le résidu non attaqué, s'il y en a, restent sur le filtre; on les sépare par un traitement à l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'oxyde de manganèse. Dans la liqueur filtrée, le tungstène est précipité sous forme de tungstate mercureux. Pour doser l'alumine, quand il y en a, il faut, avant de précipiter le tungstène, aciduler la liqueur à l'acide nitrique et ajouter un excès d'ammoniaque. L'alumine se précipite totalement à l'ébullition.

Conclusion. — 1° Par réduction des oxydes par l'aluminium, nous avons obtenu des alliages purs de manganèse et de tungstène, d'une teneur en tungstène allant jusqu'à 60,05 p. 100.

2° Ces alliages ne paraissent pas contenir les métaux à l'état de combinaison définie. Traités par les acides étendus, ils abandonnent un résidu de tungstène métallique pur.

Schémas de la constitution du dépresseur de la mâchoire inférieure des Oiseaux;

Par M. J. CHAINE.

La constitution du dépresseur de la mâchoire inférieure des Oiseaux varie beaucoup suivant les espèces considérées. Cette variation porte, principalement, sur le nombre des faisceaux qui forment le muscle. Dans le cas le plus complexe, le dépresseur de la mâchoire inférieure comprend trois faisceaux distincts les uns des autres et prenant, chacun, sur le crâne, une insertion caractéristique. Les autres cas diffèrent de celui-ci soit par la disparition d'un ou deux quelconques de ces faisceaux, soit par la fusion de deux ou trois d'entre eux; les aspects qui en résultent se ressemblent énormément, de sorte que ce n'est que par des recherches très suivies que l'on peut arriver à les distinguer les uns des autres. Aussi, pour obvier à la confusion inévitable à laquelle conduit cette manière d'être toute particulière, ainsi que pour faciliter l'étude de ce muscle, je crois utile de donner les schémas ci-dessous, que j'ai dessinés d'après mes observations et qui m'ont été, dans des cas difficiles, d'un grand secours.

Faisceau profond.

Faisceau moyen.

Faisceau superficiel.

Formation tendineuse.

Faisceau représenté par une aponévonose.

Signes conventionnels employés dans les schémas.

Ces schémas représentent les seul états que j'aie pu observer; théoriquement, il peut en exister d'autres, mais je ne les ai jamais rencontrés. Je ne veux pas montrer toutes les déductions que l'on peut tirer de l'examen de ces figures; je ne m'arrêterai qu'à la suivante, par exemple. Dans les états 3, 7 et 9, le muscle n'est formé, en apparence, que par un seul faisceau; mais un examen rapide des schémas montre immédiatement que l'état 3 est dû à la fusion des trois faisceaux primordiaux; que dans l'état 7 le faisceau profond fait défaut et que les deux autres sont fusionnés; que dans l'état 9 le faisceau moyen seul

existe, les autres étant absents. Par un examen analogue, on distinguerait l'un de l'autre les états 2 et 6 qui sont, au premier abord, semblables, etc., etc.

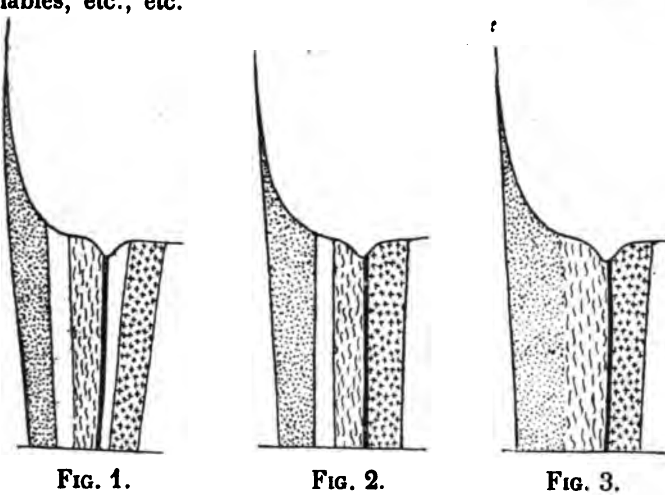


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Le dépresseur de la mâchoire inférieure est constitué par trois faisceaux séparés : faisceau superficiel, faisceau moyen, faisceau profond. — Oie, etc.

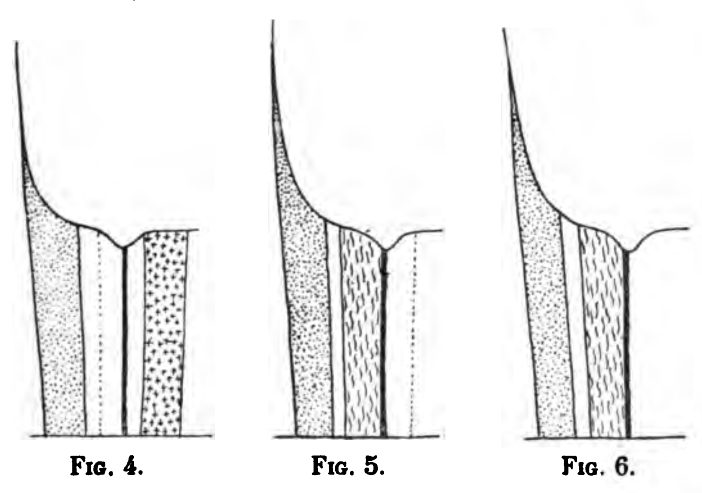


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 2. — Les trois faisceaux existent, mais le feuillet profond et le feuillet moyen sont fusionnés; le muscle ne semble être constitué seulement que par deux faisceaux. — Canard, etc.

Fig. 3. — Les trois faisceaux sont fusionnés, de sorte qu'en apparence il semble n'exister qu'un seul faisceau. — Dindon, etc.

Fig. 4. — Le feuillet moyen fait défaut, il est représenté par un feuillet aponévrotique; la formation tendineuse est présente, mais séparée du reste du muscle. Cas très rare. — Perroquet vert, etc.

Fig. 5. — Le muscle ne possède que deux faisceaux : le faisceau superficiel et le faisceau moyen. Le faisceau profond est représenté par un feuillet aponévrotique. — Guillemot, etc.

Fig. 6. — Même état que précédemment, mais il n'existe plus aucune trace du faisceau profond. — Corneille, etc.

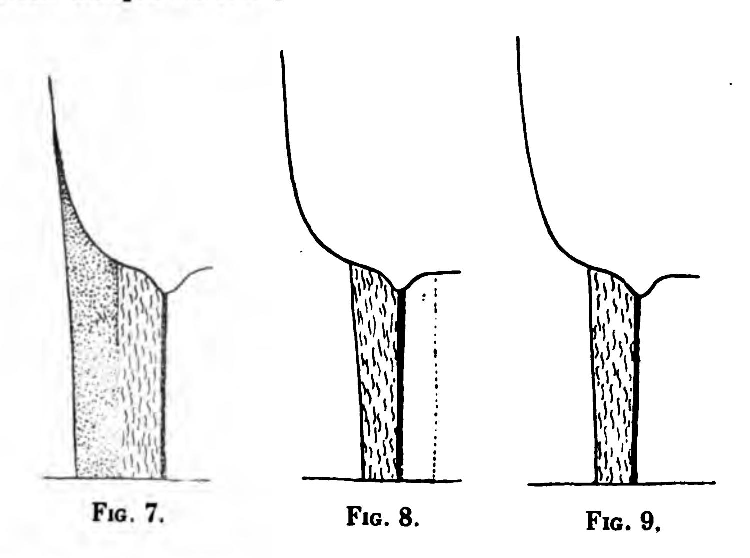


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 7. — En apparence, le muscle ne serait constitué que par un seul faisceau, bien qu'en réalité le faisceau superficiel et le faisceau moyen existent. Le faisceau profond seul est absent. — Plongeon, etc.

Fig. 8. — Le faisceau superficiel fait totalement défaut. Le faisceau profond est représenté par une aponévrose. — Goéland, etc.

Fig. 9. — Un seul faisceau existe : le moyen. Les autres faisceaux ont totalement disparu. — Pic, etc.

Séance du 17 décembre 1903.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

M. Padé est nommé commissaire chargé d'examiner divers mémoires de M. l'abbé Issaly, en remplacement de M. de Tannenberg.

Notice ichthyologique

(Le *Beryx decadactylus*, Cuv. et Val.);

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

Le *Beryx decadactylus* a été vu et décrit par Cuvier et Valentiennes. L'individu qui leur a servi de type provenait de l'île Madère, aux Canaries, et est conservé au Cabinet d'Histoire naturelle de Lisbonne. Depuis cette époque, on l'a trouvé dans les pays les plus divers; mais, toujours et partout, on a pu constater qu'il est rare. Poey le mentionne comme un Poisson très beau et très rare : *Pez hermoso y rarissimo.* Sa distribution géographique est très étendue. Il a été signalé au Japon, à Cuba, à Madère, aussi bien que sur les côtes de Portugal et de France.

Il est surtout rarissime sur les côtes françaises, et les principales monographies des Poissons de France — citons celle de Moreau — ne le mentionnent même pas. Il est signalé comme accidentel dans la Méditerranée.

Les individus que nous avons étudiés proviennent du Golfe de Gascogne, non loin des passes d'Arcachon. Cette constatation a son importance, car elle prouve que cette espèce remonte jusque sur les côtes françaises de l'Atlantique, ce qui agrandit son aire de répartition.

Le corps, de forme oblongue, très comprimé, le plus épais vers l'origine de la dorsale, est très haut (18^{cm}) et sa longueur totale (42^{cm}) n'excède pas deux fois et demie cette hauteur.

La tête est assez grosse et le museau court et obtus. Les yeux sont

énormes (diamètre 5^{cm}) et atteignent presque le front, leur diamètre égalant la moitié de la longueur de la tête (10^{cm}). La fente de la bouche est très oblique et atteint jusque sous le quart antérieur de l'œil, et le maxillaire va jusqu'au milieu de celui-ci. La mandibule est plus saillante que la mâchoire supérieure. Celle-ci présente, en son milieu, une échancrure dans laquelle se loge la proéminence antérieure que forme la mandibule. Les dents se trouvent sur les mâchoires, le vomer et les palatins; elles sont peu robustes et généralement en velours.

Les orifices des narines sont ovalaires et inégaux, le postérieur étant plus grand et plus haut placé que l'autre. Au-dessus d'eux se voit une épine forte, courte, dirigée de dedans en dehors, qui appartient au sous-orbitaire.

Les ouïes sont largement fendues et s'étendent en bas jusqu'au delà du bord antérieur de l'œil. Le bord libre des pièces operculaires est denticulé. Il y a huit rayons branchiostèges.

Sur diverses parties de la tête se voient des crêtes finement denticulées, par exemple, sur le front, au pré-operculaire, au pourtour de l'orbite, sur le maxillaire inférieur.

Les écailles sont grandes et cténoïdes; on en trouve même sur la nuque, les joues et l'opercule, tandis que le front, le museau, les mâchoires, le tour de l'œil, le limbe du pré-operculaire et les nageoires sont nus. De l'ouïe à la nageoire caudale, on trouve de 62 à 65 écailles sur une ligne longitudinale, et, au milieu du corps, de 32 à 35 sur une ligne verticale.

La dorsale est unique; elle comprend quatre épines striées, dont les deux premières fort courtes, et 16 à 19 rayons mous. Sa longueur est de 11 centimètres; elle est égale à peu près au quart de la longueur totale du corps.

L'anale montre quatre épines striées, la première courte, et 28 ou 29 rayons mous. Elle commence à peu près en face du milieu de la dorsale.

La caudale est profondément fourchue. Le bord ventral et le bord dorsal ont chacun quatre rayons épineux, dont l'externe est le plus petit et les autres augmentent régulièrement de longueur.

Les pectorales ont 16 rayons mous.

Les ventrales, insérées directement au-dessus des pectorales et aussi longues que celles-ci, possèdent une épine assez forte, presque aussi

longue que la nageoire elle-même. Elles montrent en plus dix rayons mous, dont on a tiré le nom de l'espèce.

Ce poisson a une très belle couleur d'un rouge vif. Sa ligne latérale est surtout nette en arrière.

On trouve l'un des sujets étudiés conservé au Muséum d'Histoire naturelle de Bordeaux.

Sur le « ligament mandibulo-operculaire » des Téléostéens ;

Par M. J. CHAINE.

Chez les Téléostéens, il existe, en général, une formation tendineuse qui s'insère, d'une part, sur la mandibule, au delà de son articulation et, d'autre part, sur un point variable de l'appareil operculaire, mais toujours sur la face interne de celui-ci. Ses insertions, aussi bien sur la mandibule que sur l'appareil operculaire, peuvent se faire sur un tubercule plus ou moins développé; ces tubercules sont surtout saillants chez le Pagre vulgaire (*Pagrus vulgaris*, Cuv.).

Le *ligament mandibulo-operculaire* est arrondi, d'aspect blanc nacré, oblique d'avant en arrière et de dehors en dedans. Sa longueur est variable avec les espèces ; chez le Pleuronecte mégastome (*Pleuronectes megastoma*, Donov.), par exemple, il atteint huit millimètres, tandis que chez le Grondin gris (*Trigla gurnardus*, L.), il est très court, deux ou trois millimètres seulement. Chez l'Orphie vulgaire (*Belone vulgaris*, Flem.) même, ce ligament est si court que la mandibule et l'opercule sont en contact; il semble alors qu'il existe une véritable articulation entre ces deux pièces et non pas une union à distance comme chez les autres Poissons. Chez le Pleuronecte mégastome, ce ligament est très mince; chez la Plie franche (*Platessa vulgaris*, Goths.) et surtout chez le Pagre vulgaire (*Pagrus vulgaris*, Cuv.), au contraire, il est très gros.

Cette formation tendineuse n'est ordinairement pas visible sans préparation spéciale, cachée qu'elle est par l'opercule. Elle est seulement en rapport avec les téguments ; les téguments qui recouvrent les faces

interne et externe de l'appareil operculaire se prolongent, en effet, sur les faces correspondantes du ligament mandibulo-operculaire, ainsi d'ailleurs que sur sa face inférieure où ils se réunissent.

Telle est la disposition du ligament mandibulo-operculaire chez la plupart des Téléostéens. Chez quelques Poissons, cependant, il présente des caractères assez particuliers qui méritent d'être signalés.

Chez le Brochet commun (*Esox lucius*, L.), il existe une formation semblable à celle que je viens de décrire, bien que plus grosse et plus longue. Mais de sa partie interne se détache un faisceau tendineux qui va se fixer sur un petit tubercule que présente l'arc hyoïdien ; ce faisceau est plus volumineux que celui qui s'insère sur l'opercule. Il est à remarquer que le faisceau operculaire présente sur sa face externe un certain nombre de fibres musculaires.

Enfin, chez l'Alose commune (*Alosa vulgaris*, Cuv.), outre un ligament assez faible qui se rend de la mandibule à l'opercule, il existe également un faisceau musculaire qui présente les mêmes insertions, mais qui remonte beaucoup plus haut sur la face interne de l'opercule ; il existe aussi un autre petit faisceau musculaire fort mince qui est appliqué contre la formation tendineuse.

Combinaison à froid du soufre et du phosphore;

Par M. R. BOULOUCH

L'union directe du soufre et du phosphore, si violente vers 120°, n'a pas été jusqu'ici réalisée à la température ordinaire, car les produits obtenus par les divers opérateurs sont des mixtes, dont j'ai précisé la nature, qui sont le siège d'une violente réaction et se transforment en sulfures de phosphore quand on les chauffe.

Ces mixtes, exposés pendant un temps très long à la lumière, finissent par se transformer en un mélange de phosphore blanc, de phosphore rouge, de soufre et d'un sulfure de phosphore difficile à isoler et à caractériser; l'union à froid est donc possible.

Pour obtenir des résultats plus nets, il a suffi de faire intervenir

l'action catalytique de l'iode, qui m'a déjà permis de fixer le soufre sur le sulfure P^4S^3.

Les solutions de phosphore et de soufre dans le sulfure de carbone étant mélangées et exposées à la lumière, il ne se produit pas d'autre phénomène qu'un léger dépôt de soufre insoluble; l'addition de quelques paillettes d'iode fait apparaître à une vive lumière, au bout d'un temps assez court (quelquefois deux ou trois heures) et, si le soufre est en excès, une abondante cristallisation sur les parois du flacon insolé; ces cristaux sont des aiguilles d'un jaune très clair, transparentes, réunies en bouquet, ayant l'aspect du sulfure P^3S^6 découvert par Seiler et obtenu en chauffant à 210° du sulfure de carbone dans lequel on a dissous du soufre et du phosphore. L'analyse chimique confirme la formule PS^2.

Il paraît pouvoir se former dans ces conditions d'autres sulfures de phosphore; en effet, dans une solution qui contient un excès de soufre, la combinaison de tout le phosphore est annoncée par la réapparition de la couleur de l'iode; si l'on ajoute du phosphore, la coloration disparaît à la lumière et reparaît quand le phosphore ajouté s'est, à son tour, combiné; en répétant plusieurs fois cette opération, les cristaux primitifs s'altèrent, se transforment en masses à contours arrondis, on n'a plus affaire à la même réaction; il y avait donc lieu de faire agir le soufre snr la phosphore en excès.

Dans ces conditions nouvelles, avec une très petite quantité d'iode, l'action est moins rapide que dans l'autre cas, il se produit d'abord de très petits cristaux isolés, puis une poudre assez abondante, qu'il est très pénible de séparer de l'excès de phosphore, puis de l'excès de dissolvant; cette poudre, que l'on ne saurait considérer sans autre preuve comme un composé défini, a présenté à l'analyse une composition voisine de P^2S^3; par fusion, elle a donné naissance à un enchevêtrement de cristaux très nets, tabulaires et d'aspect très différent de ceux que fournit la fusion de P^2S^6.

L'action catalytique de l'iode se rattache dans cette expérience au déplacement, facile à vérifier, de l'iode par le soufre, dans les iodures de phosphore.

Séance du 7 janvier 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

MM. Cousin et Padé déposent sur le bureau de la Société leur rapport sur les deux mémoires de M. l'abbé Issaly. Les conclusions du rapport sont adoptées.

Comparaison des pouvoirs absorbants des parois cellulaires et du sol pour les sels dissous;

Par M. H. DEVAUX.

I. Propriétés absorbantes des parois. — Dans les recherches que je poursuis depuis quelques années sur la constitution et les propriétés des parois cellulaires, je suis arrivé à reconnaître que ces parois sont douées d'un pouvoir absorbant très remarquable à l'égard des bases (1).

Ces parois s'emparent avec avidité des bases métalliques présentées sous forme de combinaisons salines solubles. Tous les métaux à basicité notable peuvent être ainsi fixés, qu'il s'agisse de métaux lourds (Fe, Cu, Pb, Ag, Ni, Co, Cd), ou des métaux alcalins ou alcalino-terreux (K, Li, Na, Ca, Sr, Ba). Toutefois la fixation ne porte toujours que sur la base, autant du moins qu'il a été possible de le constater. L'énergie avec laquelle cette fixation se produit est remarquable, car elle a lieu même si l'on emploie des solutions très diluées, particulièrement avec les métaux lourds (cuivre). Toutefois, la saturation est satisfaite par une très petite quantité de base. Une autre particularité

(1) H. Devaux, *Sur les réactifs colorants des substances pectiques* (*Procès-verbaux de la Soc. Linnéenne de Bordeaux*, 6 février 1901).

— *De l'absorption des poisons métalliques très dilués par les cellules végétales* (*C. R. Ac. des Sciences*, 18 mars 1901).

— *Sur la coloration des composés pectiques* (*Procès-verbaux de la Soc. Linnéenne de Bordeaux*, 20 mars 1901).

— *Généralité de la fixation des métaux par la paroi cellulaire* (*Procès-verbaux de la Soc. Linnéenne de Bordeaux*, 3 avril 1901).

— *Sur la pectose des parois cellulaires et la nature de la lamelle moyenne* (*Procès-verbaux de la Soc. Linnéenne de Bordeaux*, 4 mars 1903).

remarquable est le déplacement facile du métal ainsi fixé par un autre métal. C'est ainsi qu'un sel quelconque de potassium chasse complètement le calcium fixé par les parois ; et qu'inversement, un sel quelconque de calcium chasse le potassium fixé.

II. Propriétés absorbantes du sol. — Si l'on examine les propriétés que possède le sol arable à l'égard des substances solubles présentées sous forme de dissolution, on trouve un parallélisme frappant avec ce qui se passe pour les parois des cellules végétales. On a donné le nom de *pouvoir absorbant* à une propriété très remarquable que possède en effet la terre arable, celle de s'emparer avec avidité de beaucoup de substances présentées sous forme de dissolution.

Ce fait a été étudié par Huxtable, S. Thompson, Way, Liebig, Brustlein, Grandeau, Schlœsing, Mondésir, etc., et fort bien résumé par Schlœsing (1). Nous pouvons condenser ce que l'on sait sur ce pouvoir absorbant du sol à l'égard des solutions salines, sous les titres suivants :

1° Les bases seules sont fixées ;

2° La fixation se fait avec une grande énergie, mais une petite quantité de substance suffit pour la satisfaire ;

3° Dans un sol ayant absorbé une base, telle que la potasse, aux dépens d'une solution, même très diluée, d'un sel de ce métal, un sel quelconque d'un autre métal peut chasser complètement la potasse. Et inversement. Il y a donc remplacement facile des métaux les uns par les autres.

Comme on le voit, le parallélisme, entre les propriétés absorbantes du sol et celles des parois des cellules végétales, est des plus frappants. Il est intéressant de constater de plus que, dans tous les cas, *ce sont des colloïdes qui possèdent ces propriétés absorbantes :* pour la paroi, c'est la *pectose;* pour le sol, ce sont l'*argile* et les *composés humiques*.

III. Application aux plantes. — Ces faits me paraissent présenter une assez grande importance au point de vue de l'absorption par les

(1) Th. Schlœsing, *Chimie agricole* (*Encyclopédie chimique de Frémy*, t. LXXIX, p. 119). — Th. Schlœsing fils, *Principes de chimie agricole*, p. 147 (*Encyclopédie des aide-mémoire de Léauté*, n° 24).

racines. Les poils radicaux sont reconnus comme le siège de cette absorption. Or, la paroi de ces poils est toujours dépourvue d'une cuticule, de sorte que la pectose est en contact direct et intime avec les particules du sol; *l'ensemble, sol et parois, forme dès lors un système colloïdal ayant partout les mêmes propriétés absorbantes.* Les bases ne sont pas *retenues et mises en réserve seulement dans le sol, elles le sont aussi dans l'enveloppe cellulaire à la portée immédiate du protoplasma.* Par conséquent, l'absorption est facilitée autant qu'il est possible pour toutes les substances utiles, même si ces substances sont présentées, comme ceci arrive en fait le plus souvent, à un état de grande dilution. L'acide carbonique provenant de la respiration, et auquel on attribue d'ordinaire l'action principale dans la digestion du calcaire, etc., par les racines, n'aurait dès lors qu'une action secondaire et adjuvante.

Membranes de coagulation par simple contact de l'albumine avec l'eau; application au protoplasma;

Par M. H. DEVAUX.

Quand une goutte de blanc d'œuf est amenée au contact d'une surface d'eau bien nette, elle s'étend en un voile très mince et se coagule en même temps (1). De même, quand une solution diluée d'albumine est laissée un moment à l'air, sa surface se couvre d'une couche d'albumine coagulée (2). Cette coagulation est due à l'action de la tension superficielle de l'eau sur l'albumine. Il est permis de penser, dès lors, que *l'albumine tendra à se coaguler toutes les fois qu'elle sera soumise à des différences de tensions superficielles.* C'est en effet ce qui a lieu quand une solution d'albumine est mise au contact avec de l'huile, comme l'a reconnu Ascherson dès 1838 (3). Il

(1) H. Devaux, *Procès-verbaux Soc. Sc. phys. et nat. de Bordeaux,* 19 novembre 1903.

(2) Ramsden, *Proceedings of the Roy. Soc.,* août 1903.

(3) Ascherson, *Mémoire sur l'usage physiologique des corps gras et sur une nouvelle théorie de la formation des cellules, appuyée sur plusieurs faits nouveaux* (Mémoire présenté à l'Acad. des Sciences le 12 mars 1838). Les conclusions seules de ce mémoire ont été imprimés aux *C. R.,* mais M. Labbé en a donné un résumé dans l'*Année biologique* de 1897, p. 4 à 8.

se forme à la limite des deux liquides une membrane fine, élastique, tenace, que l'auteur pensait être oléo-albumineuse. La formation de cette membrane parut même assez frappante à l'auteur pour qu'il tentât d'expliquer par elle la formation des cellules et leur structure à une époque où le protoplasma et le noyau étaient à peine connus. C'est donc avec raison qu'on a pu récemment désigner Ascherson comme un précurseur de Bütschli.

Cependant une membrane de coagulation peut apparaître dans des conditions plus simples encore. L'albumine ayant une tension superficielle moindre que celle de l'eau, une coagulation devrait se produire à la surface d'une goutte d'albumine simplement déposée *dans* l'eau, c'est-à-dire à la limite d'une surface eau-albumine. Toutefois, les différences de tensions superficielles mises alors en jeu étant beaucoup plus faibles que dans les cas précédents, on peut s'attendre à trouver aussi une coagulation moins parfaite. Les essais ont bien confirmé ces prévisions théoriques.

Tout d'abord on sait qu'il suffit de mélanger du blanc d'œuf bien clair avec de l'eau pure pour obtenir un liquide trouble, dans lequel nagent des fils et des membranes blanchâtres. C'est l'indice d'une coagulation partielle. Mais il vaut mieux opérer en aspirant un peu d'albumine dans un tube de 4 à 6 millimètres de diamètre, un peu rétréci à l'extrémité inférieure. En plongeant celle-ci avec précaution dans l'eau, on constate d'ordinaire que le blanc d'œuf ne se mélange pas à l'eau : on peut l'obtenir sous forme d'une grosse goutte, atteignant 6 à 8 millimètres de diamètre, qui reste distincte de l'eau dans laquelle elle plonge. Cette goutte est limitée par une membrane transparente, invisible d'abord, mais qui peu à peu s'épaissit en devenant laiteuse. En même temps il se produit une contraction progressive de l'ensemble de la goutte avec rejet de substances par diffusion à travers les parois.

Cellule artificielle. — On peut obtenir plus nettement un sac proprement dit, en opérant comme il suit. On aspire dans le tube de verre une quantité de blanc d'œuf suffisante pour le remplir, puis on rejette presque tout par insufflation en ne gardant au bas du tube que la valeur d'une ou deux gouttes d'albumine. Le tube, fixé au préalable dans le trou d'un bouchon où il glisse à frottement très doux, est

introduit dans l'ouverture d'un flacon plein d'eau, et sa pointe est doucement amenée un peu au-dessous de la surface. On ajoute alors par le haut du tube, au moyen d'une pipette effilée, un peu d'eau colorée par de la fuchsine ou par du bleu de méthylène. On voit aussitôt l'albumine sortir dans l'eau, chassée par pression hydrostatique. Elle forme un sac à parois incolores, dans lequel pénètre bientôt le liquide coloré. On peut gonfler ce sac jusqu'à lui donner un centimètre de diamètre; toutefois il est fragile, le moindre excès de pression y produit une déchirure, par laquelle fuse l'eau colorée. Néanmoins, toutes les fois que l'on obtient ce sac, *l'existence positive de la membrane solide est des plus manifestes.*

Mince et bien translucide au début, cette membrane d'albumine semble aussi ne pas laisser passer du tout la matière colorante dissoute dans l'eau qu'elle enveloppe. Mais cette imperméabilité disparaît peu à peu, en même temps que la membrane se coagule plus complètement, de sorte que la fuchsine ou le bleu sort par diffusion et forme au-dessous du sac un filet diffus qui tombe verticalement au sein de l'eau.

Variations et causes. — D'après les chimistes, le blanc d'œuf est constitué surtout par de l'albumine soluble, mais il contient aussi une petite proportion d'une *globuline* qui se sépare quand on fait passer dans la solution un courant de gaz inerte (Melsens) ou par secouement (1). D'après ce que nous savons maintenant du rôle de la tension superficielle, cette coagulation est évidemment due à la grande extension des surfaces libres que déterminent ces actions mécaniques. Mais aussi, il est à prévoir que la coagulation doit être plus ou moins facile selon la nature de l'albumine étudiée. En fait, j'ai observé constamment pour le blanc d'œuf une variabilité singulière dans la production de membranes de coagulation au contact de l'eau. Souvent de deux portions prises dans le blanc d'un même œuf, l'une donne un sac parfait, l'autre ne donne qu'un tube sans consistance, qui s'écoule au sein du liquide et dont la coagulation superficielle est lente et imparfaite. Par contre, l'addition à l'eau de quelques millièmes d'un acide, même d'un acide organique (acide acétique, acide tartrique), favorise beaucoup la formation d'une membrane de coagulation.

(1) Voy., par ex., Gautier, *Cours de chimie*, t. III *(Chimie biologique)*, p. 122. Paris, Savy, 1892.

Comparaison avec les membranes plasmiques. — Malgré leurs caractères manifestes d'imperfection, les formations membraneuses obtenues dans ces premiers essais paraissent présenter un grand intérêt. Par leur constitution chimique et par les conditions de leur formation (mais non par leurs propriétés diosmotiques), elles sont, en effet, infiniment plus voisines des membranes limites du protoplasma (1) que toutes les formations artificielles obtenues jusqu'à aujourd'hui (membranes de Traube, etc.) (2).

En effet, quand du protoplasma vivant est expulsé d'une cellule dans l'eau, il s'entoure d'ordinaire d'une membrane qui semble produite aussi par une simple coagulation. D'autre part, le protoplasma contient surtout des globulines, c'est-à-dire des substances insolubles dans l'eau pure, comme la partie du blanc d'œuf qui paraît se coaguler le plus facilement. Enfin les membranes plasmiques naturelles sont soumises, par leur situation externe ou par leur contact avec des milieux spéciaux, à des différences de tensions superficielles qui favorisent la formation d'une membrane de coagulation. Ce fait me semble marqué, entre autres, pour la surface limite interne du protoplasma, en contact avec le suc cellulaire. Ce suc étant à réaction normalement acide, la coagulation en est nécessairement favorisée et maintenue. La formation des vacuoles artificielles au sein du protoplasma non enveloppé (3) aurait une origine semblable;

(1) Au sujet de ces membranes, voir le mémoire de Michel Tswet (*Arch. Sc. phys. et nat. Genève*, 1896, p. 228), avec bibliographie, et la discussion de cet auteur avec R. Chodat et M. Boubier (*Journal de botanique*, 1898, p. 119, et 1899, p. 79 et 379). Cette discussion intéressante éclaire la question de l'existence même et des propriétés des membranes plasmiques. L'un et l'autre auteur affirment, en somme, l'existence objective de ces membranes. Mais Tswet, se rattachant partiellement à l'école de de Vries, les considère comme des membranes nettement différenciées, c'est-à-dire des *organes* du protoplasma (au point de vue *morphologique mais non génétique*, dit-il en note, p. 81). Chodat et Boubier les regardent au contraire comme non nettement différenciées du protoplasma, auquel elles passent par d'insensibles transitions. Ils se rattachent plutôt à l'opinion de Pfeffer, et comparent la membrane plasmique à une membrane de coagulation. Il semble bien dès lors que les opinions exprimées par les auteurs ne diffèrent pas tellement dans le fond, tous admettant l'existence d'une couche limite à propriétés caractéristiques, nettement différenciées, et la production possible de cette couche par des portions quelconques de plasma mises à nu. On trouve dans le traité de Pfeffer le résumé le plus précis, le plus parfait, de l'état actuel de la science sur cette question délicate. (*Pflanzenphysiologie*, 2e édit., 1897, p. 91.)

(2) R. Chodat et A.-M. Boubier signalent (*loc. cit.*, 1899, p. 383) la production de *cellules* artificielles au moyen de gouttes de solutions de caséine neutre mises en milieu faiblement acide.

(3) Pfeffer, etc.

de même aussi que celle des membranes qui entourent le noyau, les grains d'aleurone (1), les cristalloïdes, etc.

Il est à remarquer du reste que ces membranes plasmiques sont d'ordinaire à *contour simple*, elles ne sont pas nettement limitées du côté du protoplasma, ce qui concorde bien avec l'idée d'une simple condensation plus grande de la substance à la surface (2).

CONCLUSIONS. — 1° Il existe dans le blanc d'œuf des substances albuminoïdes capables de donner une membrane de coagulation par simple contact avec l'eau.

2° Il est probable que les membranes plasmiques ou membranes limites de la cellule et de ses parties sont aussi des membranes de coagulation.

3° La coagulation est due, à la fois, à la nature chimique et à la différence des tensions superficielles au contact d'un milieu différent.

4° Elle permet d'expliquer la non-miscibilité habituelle de protoplasma avec l'eau, quoique l'eau puisse être absorbée très facilement par le protoplasma.

Observations sur les os wormiens;

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

Olaüs Worms a décrit, en 1611, de petits os surnuméraires que l'on voit accidentellement intercalés entre les pièces normales du crâne et qui sont connus aujourd'hui sous la dénomination d'*os wormiens*. Depuis cette première description, les os wormiens ont préoccupé bien des auteurs, et bien longue serait la bibliographie complète des mémoires qui leur sont consacrés. Les cadres de cette note ne nous permettant pas de nous étendre sur ce sujet, tout au plus nous sera-

(1) F. LUDTKE, *Beiträge zur Kenntniss zur Aleuronkörner* (*Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik* von Pringsheim, 1890, p. 71).

(2) TSWET, *loc. cit.* — CHODAT et BOUBIER, *loc. cit.* — G. NIESSING, *Zellenstudien*, Theil I (*Arch. mikr. Anat.*, XLVI, p. 147-168), analysé dans *Année biologique*, 1895, p. 1 et 24. — BOULET, *Sur la membrane de l'Hydroleucite* (*Revue générale de botanique*, 1900, p. 319).

t-il possible de relever quelques points saillants. C'est ainsi qu'il résulte d'une quantité considérable d'observations de Chambellan sur des crânes de Parisiens, d'Auvergnats, d'Incas, de Néo-Calédoniens, de Nègres, que le nombre des os wormiens est plus grand à droite qu'à gauche. Sur les crânes observés, 1.439 os wormiens ont été trouvés à droite, tandis qu'à gauche il n'y en avait que 1.185. Cet auteur a pu déduire de ses observations qu'ils sont d'autant plus nombreux que la capacité cranienne est plus grande, conclusion qui avait déjà été formulée par Hyrtl. Enfin, les brachycéphales sont plus sujets à en posséder que les dolicocéphales.

Le nombre et la position des os wormiens varient avec les espèces animales.

Chez l'Homme, c'est dans les sutures occipito-pariétales qu'on les trouve le plus fréquemment. Chez les animaux, ces os surnuméraires ont été assez vaguement étudiés par Rigot, puis observés avec plus de soin par Cornevin. Ce naturaliste a remarqué que chez les animaux domestiques ils sont assez rares, et, pour plus de 50 crânes, il n'en a rencontré que deux fois chez le Bœuf et chez le Cheval, ceci dans la suture temporo-occipitale. Par contre, les os wormiens des sutures qui confinent à la face, ou même qui sont placés entre les os de la face, sont notablement plus fréquents, quoiqu'on ne les rencontre, somme toute, que dans les races plus ou moins primitives, ceci notamment chez le Bœuf.

L'un des crânes que nous avons étudiés a été exhumé d'un cimetière arabe d'Algérie. C'est un crâne berbère dont les os wormiens sont situés dans les deux sutures occipito-pariétales et dans la suture interpariétale.

Dans la suture occipito-pariétale gauche, ils sont peu nombreux relativement à ce qui se voit de l'autre côté. Ils s'y trouvent au nombre de neuf et presque tous sont petits, leurs dimensions égalant généralement celle d'une lentille. Quatre de ces osselets sont plus grands et, parmi ces quatre, deux d'entre eux présentent une longueur de deux centimètres et de deux centimètres et demi, sur quatre et six millimètres de largeur. Leur grand axe est perpendiculaire à celui de la suture. En résumé, l'ensemble de ces os wormiens n'offre rien de bien particulier. Il n'en est pas de même à droite.

Du côté droit, une série compacte d'osselets surnuméraires de la suture occipito-pariétale se continue sans interruption avec une rangée

de gros os wormiens de la suture interpariétale. Ainsi se trouve constituée une bande ininterrompue d'une dizaine de centimètres formée de petits os et se dirigeant du milieu du crâne vers la base postérieure du côté droit. Leur nombre est de douze.

La direction du grand axe des osselets constitutifs de cette série est analogue à celle qui a été indiquée. Aux osselets antérieurs, ce grand axe atteint de deux à trois centimètres. Le petit axe est beaucoup moins constant et varie de vingt-deux millimètres à quatre millimètres.

En avant et en arrière de cette bande, on en voit encore quelques-uns, et notamment deux, de dimensions moyennes sur la suite de la suture occipito-pariétale et deux fort petits dans la suture interpariétale. Enfin, aux confluents des sutures occipito-pariétale et interpariétale, c'est-à-dire au niveau de la fontanelle lambdatique, il en existe un dernier, et, en résumé, il existe ainsi vingt-six os wormiens.

D'après la classification de Pozzi, ce sont là des *os wormiens vrais suturaux*, qui se sont par conséquent développés aux dépens de points d'ossification surnuméraire spéciaux, ayant pris naissance entre l'occipital et le pariétal, et qui ne se sont pas soudés avec les centres d'ossification normaux voisins. On a déjà trouvé des os wormiens plus ou moins nombreux dans certains crânes, mais il est exceptionnel de voir un nombre aussi considérable de ces osselets avec un pareil développement. Quoiqu'une foule de crânes puissent en montrer un, deux, trois, etc., notre crâne berbère les dépasse de beaucoup, avec cette circonstance spéciale et remarquable qu'il est dolicocéphale et non brachycéphale.

En dehors du cas précédent, nous possédons encore un certain nombre de crânes parmi lesquels deux paraissent mériter une mention spéciale, à cause du grand nombre d'os wormiens qu'ils présentent.

L'un d'eux, dolicocéphale, montre six osselets dans la suture pariéto-occipitale droite et sept dans la suture pariéto-occipitale gauche, et de plus un amas de cinq autres aux confluents des sutures occipito-pariétale, temporo-pariétale et occipito-temporale du côté gauche. Le total des os wormiens ainsi décrits est de dix-huit, dont douze pour le côté gauche et six pour le côté droit, fait en contradiction avec la statistique de Chambellan.

Un autre crâne, excessivement brachycéphale, montre onze os wormiens distribués de la façon suivante. Il y en a un de dimensions moyennes dans chaque suture pariéto-occipitale, un autre semblable

aux confluents des trois sutures suivantes : pariéto-occipitale, pariéto-temporale, temporo-occipitale, et ceci de chaque côté du crâne ; il en existe en outre un dans la suture temporo-occipitale gauche, quatre autres petits dans la suture pariéto-occipitale droite, et enfin deux dans la suture pariéto-temporale droite. Au total, les onze os wormiens sont répartis au nombre de huit à droite et de trois à gauche.

Séance du 21 janvier 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

M. Loiseau, ingénieur des Poudres et Salpêtres, présenté par MM. Carmignac-Descombes et Prévost, est élu membre titulaire.

Contribution à la myologie du Chlamyphore tronqué (*Chlamyphorus truncatus*, Harl) ; région sus-hyoïdienne ;

Par J. CHAINE.

Chez la plupart des Cétacés et des Édentés il n'existe pas de digastrique ; le maxillaire inférieur est alors abaissé par un muscle qui prend ses insertions sur le sternum ou sur la ceinture scapulaire. Cette disposition rappelle assez bien ce qui existe chez les Vertébrés inférieurs, aussi l'ai-je considérée comme un stade phylogénique, encore persistant, du développement du digastrique. Cet état, cependant, diffère de celui de la plupart des Vertébrés inférieurs en ce que le génio-hyoïdien est complètement indépendant. Il en résulte que la masse embryonnaire primitive qui, par clivage longitudinal, doit donner naissance au muscle digastrique, s'est bien clivée comme chez les autres Vertébrés supérieurs, mais que le faisceau qui doit former le digastrique n'a pas subi les autres modifications que présente normalement ce muscle.

A ce propos, je ferai remarquer que les modifications du faisceau de clivage d'où dérive le digastrique peuvent être plus ou moins accentuées. Je ne veux point faire allusion ici aux différents états que l'on rencontre chez les Reptiles et où l'on constate tous les degrés

depuis un feuillet non clivé, jusqu'à un digastrique presque normalement constitué; je tiens simplement à signaler que chez quelques Mammifères, on peut aussi rencontrer divers états du développement phylogénique du digastrique; je ne citerai, outre les cas précédents, rapportés plus haut, que celui de l'Oryctérope du Cap *(Orycteropus capensis)* où le digastrique ***s'insère sur l'extrémité de la grande corne de l'os hyoïde;*** cet état rappelle exactement ce qui existe chez les Chéloniens.

Le Chlamyphore tronqué (*Chlamyphorus truncatus*, Harlan) est un de ces rares Mammifères où le digastrique n'a pas encore atteint son développement normal. Chez cet être, en effet, la mâchoire inférieure est abaissée, de chaque côté, par un muscle qui s'étend de la symphyse mandibulaire au sternum, et qui ne prend aucune insertion sur l'appareil hyoïdien; cette formation recouvre donc les génio-hyoïdiens en avant et les sterno-hyoïdiens en arrière. Sur son bord interne, suivant toute sa longueur, ce muscle est intimement uni à son congénère sur la ligne médiane de la région. Il s'insère, en avant, par des fibres charnues sur la face interne de la mandibule près du bord inférieur, depuis la symphyse jusque près de l'extrémité postérieure, et en arrière, sur l'extrémité antérieure du sternum. Les fibres ont, surtout en avant, une direction oblique de dedans en dehors et d'arrière en avant.

Chez le Chlamyphore tronqué, il n'existe pas de mylo-hyoïdien. C'est là un fait très rare que je n'ai rencontré que chez un autre Mammifère, l'Echidné épineux (*Echidna hystrix*, Cuv.).

Les autres muscles sus-hyoïdiens ne présentent rien de particulier.

Séance du 4 février 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

M. Barbarin dépose un mémoire qui a pour titre:

Calculs abrégés des sinus et cosinus circulaires et hyperboliques.

M. Barbarin demande l'impression de ce Mémoire, qui est renvoyé à l'examen de MM. Cousin et Féraud.

Étude colorimétrique des colophanes;

Par M. J. LABATUT.

Les colophanes que l'on trouve dans le commerce ont des couleurs très différentes; les unes sont à peu près incolores ou très légèrement teintées en jaune; d'autres, que l'on désigne sous le nom de brais, présentent une coloration très foncée, presque noire. Entre ces deux extrêmes, on trouve toute une série de colophanes de couleurs intermédiaires.

Parmi les industries qui emploient de la colophane, les unes se servent de colophanes incolores ou aussi claires que possible, les autres utilisent des colophanes plus colorées mais dont la couleur n'est cependant pas très foncée. Comme les colophanes claires sont d'un prix plus élevé que les brais, il en résulte, pour le commerce des colophanes, la nécessité d'une classification de ces dernières au point de vue de leur couleur.

Aux États-Unis, il existe une classification officielle; elle est représentée par une série de quatorze petits cubes de colophane, d'environ deux centimètres et demi de côté, et qui présentent des couleurs variées depuis le plus clair jusqu'au plus coloré des types commerciaux que l'on rencontre en Amérique. Ces types sont désignés, pour la plupart, par une lettre de l'alphabet, le cube A étant le plus coloré. Nous indiquons ici leur désignation exacte avec les noms qui leur sont aussi donnés dans le commerce.

Colophanes	WW	Water white.
	WG	Window Glass.
	N	Extra pale.
	M	Pale.
	K	Low pale.
Brais clair	J	Good nº 1.
	H	Nº 1.
	G	Low nº 1.
Brais	F	Good nº 2.
	E	Nº 2.
	D	Good strained.
	C	Strained.
	B	Common strained.
	A	Common black.

Pour déterminer la couleur d'une colophane quelconque, il suffit de tailler dans un bloc de cette colophane un cube de deux centimètres et demi de côté, et de voir quel est le cube de l'échelle américaine qui, examiné comparativement par transparence, lui ressemble le plus.

N'existe-t-il aucune relation entre les couleurs de ces colophanes?

Prenons des poids égaux de chacun des types de l'échelle américaine; introduisons-les dans des volumes égaux d'un même dissolvant incolore, d'acide acétique par exemple; plaçons ces dissolutions dans des éprouvettes graduées de même diamètre : nous obtenons ainsi une série de liquides dont la couleur rappelle celle de la colophane dissoute; la solution WW est très légèrement jaune, la solution A présente une couleur jaune rouge beaucoup plus foncée. Si nous ajoutons à la solution A des quantités de plus en plus grandes d'acide acétique, nous constatons, en regardant ces divers liquides sous une égale épaisseur, que pour une certaine dilution de A nous obtenons une coloration tout à fait semblable à celle de B; pour une dilution plus grande nous obtenons la coloration C, etc..; enfin, pour une dilution suffisamment grande, la couleur de la solution WW.

Il en est de même si nous plaçons ces solutions dans les tubes d'un colorimètre. Si nous observons la lumière qui a traversé une colonne de hauteur déterminée h_A de solution A, nous constatons que l'on obtient la même couleur pour une colonne de hauteur plus grande h_B de solution B; on arrive au même résultat avec une hauteur plus grande encore h_C de solution C, etc.., enfin avec une hauteur h_{WW} de solution WW.

Ayant ainsi obtenu l'égalité de teinte entre la solution A et une solution quelconque B, C, D, ..., WW, si on remplace la lunette du colorimètre par un spectroscope, on obtient deux spectres placés côte à côte et l'on constate que ces deux spectres sont identiques. Ces spectres varient d'ailleurs avec la hauteur h_A de la colonne A que l'on prend comme terme de comparaison; plus cette hauteur est petite, plus le spectre que l'on obtient est complet; à mesure que cette hauteur augmente, on voit disparaître le violet, puis le bleu, etc., en se rapprochant du rouge.

Ainsi, par exemple, j'ai fait des solutions acétiques à 10 0/0[1] de divers échantillons de colophanes landaises, correspondant comme

[1] 10 gr. de colophane dans 100 cc. de solution.

couleur aux types de l'échelle américaine; ayant introduit la solution la plus colorée A dans l'un des tubes d'un colorimètre, de façon à faire traverser à la lumière une colonne de 50^{mm} de hauteur, j'ai pu constater que l'on obtenait l'égalité de teinte lorsqu'on faisait traverser dans le second tube une hauteur de :

54	millimètres	de B.
58	—	de C.
66	—	de D.
107	—	de K.
170	—	de N.
233	—	de WG.
315	—	de WW.

Cette expérience montre que l'on peut remplacer la classification américaine par une autre plus générale et surtout plus précise.

En effet, pour déterminer la couleur d'une colophane quelconque, il suffit d'en faire une solution de titre connu et de voir dans un colorimètre la hauteur nécessaire pour obtenir l'égalité de teinte, avec une colonne de hauteur déterminée de solution type. La couleur d'une colophane sera ainsi représentée par un nombre, et la colophane sera d'autant plus claire que ce nombre sera plus élevé.

On obtiendra ainsi une précision beaucoup plus grande qu'avec la méthode actuelle. Avec l'échelle américaine, on n'a de détermination précise que pour les colophanes qui ont des couleurs identiques à celle de l'un des quatorze types; pour les autres, on ne peut qu'indiquer que leur coloration est comprise entre deux cubes consécutifs. D'ailleurs l'identité de coloration ne peut s'établir que d'une façon assez grossière; il est nécessaire, avons nous dit, pour faire la comparaison, de tailler, dans le bloc de colophane à classer, un cube de mêmes dimensions que ceux de l'échelle; ce résultat est très difficile à obtenir, et, le plus souvent, l'échantillon que l'on compare n'a qu'une forme cubique dont les dimensions diffèrent d'une façon très sensible du type de la classification.

Enfin les divers échelons de l'échelle américaine ne sont eux-mêmes déterminés que d'une manière assez peu précise. Dans une prochaine communication j'indiquerai le moyen d'obtenir avec précision le type unique nécessaire à la classification nouvelle.

La classification américaine n'est pas générale; elle ne peut être utilisée que pour des colophanes dont la couleur est comprise entre

les cubes extrêmes de l'échelle. Les colophanes plus claires que le type WW et les colophanes plus colorée que le type A ne peuvent être ainsi classées.

Or, en France, où l'industrie résinière est plus perfectionnée qu'en Amérique, on trouve des colophanes plus claires que les WW. D'autre part, j'ai montré (1) que l'oxygène était la cause de la coloration des colophanes : si on les chauffe au contact de ce gaz, on obtient facilement des brais qui dépassent de beaucoup la coloration A. Pour toutes ces colophanes l'échelle américaine n'est d'aucune utilité. Il en est tout autrement avec la classification nouvelle; l'expérience montre que, aussi claire que soit la colophane, aussi foncé que soit le brai, on arrive toujours à obtenir dans un colorimètre l'égalité de teinte avec une colophane donnée.

Prenons par exemple un échantillon de colophane préalablement chauffé pendant un mois à 140° dans l'oxygène sous la pression atmosphérique; si nous en formons une solution à 10 0/0 dans l'acide acétique, nous verrons qu'il ne faut qu'une épaisseur de 1/2^{mm} de cette solution pour obtenir l'égalité de teinte avec la colonne de 50^{mm} de solution A.

En étudiant ainsi ces colophanes très colorées, nous avons pu vérifier d'une façon précise que :

1° La couleur d'une colophane chauffée dans l'oxygène sous une pression déterminée et à une température fixe va en augmentant de plus en plus, et tend vers une limite.

2° La coloration à la limite est d'autant plus forte que la température et la pression sont plus élevées.

3° La couleur varie comme la quantité d'oxygène absorbé par l'unité de poids.

4° L'élévation de la limite, lorsqu'on fait croître la température ou la pression sous laquelle la colophane est chauffée, est elle-même limitée : on finit par obtenir un corps extrêmement foncé dont la couleur reste invariable.

En résumé, les expériences que nous venons de rapporter montrent :

1° Que l'on peut classer les colophanes d'une façon très précise à l'aide d'un colorimètre;

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*. Séances du 19 février, du 19 mars, du 28 mai 1903.

2° Que tout se passe comme si une colophane quelconque était formée par la dissolution d'un corps coloré dans un corps incolore, la coloration plus ou moins grande d'un échantillon donné étant due à la concentration plus ou moins grande du corps coloré dans cet échantillon.

Séance du 18 février 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

M. Pionchon, professeur de physique à la Faculté des Sciences de Grenoble, est élu membre honoraire.

Phosphore et ammoniac;

Par M. C. HUGOT.

L'action du phosphore sur l'ammoniac est encore mal définie ; son étude, du reste, présente certaines difficultés expérimentales.

Les résultats qui font l'objet de cette note n'apportent pas la solution définitive de cette question. Mais, en présence de la durée considérable des expériences en cours, il a paru nécessaire de résumer les observations déjà faites, de préciser le sens dans lequel ces recherches sont poursuivies et en même temps de prendre date.

Le phosphore rouge n'a pas d'action sur l'ammoniac. C'est cette propriété, connue depuis longtemps, qui l'a fait choisir dans les recherches sur les phosphures alcalins (1).

Le cas du phosphore blanc est donc seul à retenir. Un certain nombre de travaux ont été exécutés sur ce point par Vogel, Fluckiger (2), Blondlot (3) et Commaille (4). Ces auteurs ont particulière-

(1) C. Hugot, *Ann. de Ch. et Phys.*, 7e série, t. XXI, p. 5.
(2) Fluckiger, *Pharm. Vierteljahr.*, XII, p. 321.
(3) Blondlot, *J. Pharm.*, [4], IX, p. 9.
(4) Commaille, *J. Chim. Pharm.*, [4], IV, p. 326, et C. R., LXVIII, p. 263.

ment examiné les conditions dans lesquelles le phosphore blanc se recouvre d'une substance noire lorsqu'on le laisse assez longtemps en contact avec l'ammoniaque. Commaille a surtout signalé le dégagement d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène qui accompagne cette transformation.

Les expériences suivantes ont été exécutées en séparant les deux cas, celui où le gaz ammoniac est sec et pur et celui où il est en dissolution dans l'eau.

Ammoniac sec. — A la température ordinaire, le gaz ammoniac est sans action immédiate. Si on maintient du phosphore blanc dans un courant de gaz ammoniac et qu'on laisse peu à peu la température s'élever d'abord jusqu'à la fusion, puis jusqu'à l'ébullition du premier corps, on constate que le phosphore reste inaltéré. Il en a été de même pour du phosphore chauffé pendant une semaine dans un tube scellé vers 200° en présence du gaz ammoniac.

Mais cette inaltérabilité du phosphore n'existe plus à des températures basses.

De l'ammoniac bien sec a été condensé sur du phosphore blanc, et l'appareil qui le contenait a été maintenu pendant plusieurs jours dans un bain dont la température était toujours inférieure à 0°. Le gaz liquide en contact avec le phosphore est devenu peu à peu noir foncé. Par évaporation, il a laissé déposer un corps noir mat.

Plusieurs semaines de contact sont nécessaires pour obtenir la transformation complète de 2 à 3 décigrammes de phosphore blanc.

Si la concentration est suffisante et si l'évaporation est effectuée à une température assez basse et avec lenteur, le corps noir se présente sous forme de petits cristaux, dont on ne distingue bien les contours qu'à la loupe. Si l'évaporation est rapide, la substance se dépose sur les parois de l'appareil sous forme de lames brunes, minces, plus ou moins irisées. On n'obtient par ce procédé qu'une faible masse de ce corps. Sa composition exacte est donc difficile à déterminer. Je ne la publierai d'une façon définitive que lorsqu'il me sera possible d'en préparer une masse pondérale assez considérable pour que les résultats d'analyse puissent être acceptés.

Pendant toute la durée de l'expérience on ne constate pas de dégagement gazeux. Peut-être des traces d'azote échappent-elles à l'analyse au milieu du volume considérable de gaz ammoniac qu'on

expulse pendant l'évaporation du gaz liquide. On peut cependant affirmer l'absence d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène.

Ammoniac en dissolution dans l'eau. — Les expériences ont été exécutées à la température ordinaire et à la lumière diffuse.

Du phosphore blanc a été laissé dans un appareil, d'où l'air avait été chassé, en contact avec une dissolution d'ammoniac à 34 0/0. Il s'est d'abord formé un dépôt noir très fin sur les parois du verre, puis sur le bâton de phosphore. Cet appareil était disposé dans un coin du laboratoire où le soleil ne pénétrait en aucune saison. Les limites de variation de la température de la salle ont été de 10° et de 25°. De temps en temps la pression établie à l'intérieur de l'appareil était déterminée.

Pendant un an aucun dégagement de gaz n'a été constaté; mais au bout de cette période de petites quantités de gaz se sont formées. Enfin, lorsqu'au bout de dix-huit mois on a recueilli le faible volume de gaz dégagé, l'analyse a indiqué qu'il était formé d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène. Les proportions étaient de $\frac{1}{10}$ d'hydrogène pour $\frac{9}{10}$ de phosphure d'hydrogène.

Commaille a observé le même dégagement de gaz avec des compositions semblables ou un peu différentes suivant les cas. Il a toujours opéré sur des dissolutions ammoniacales de concentration égale ou inférieure à 18 0/0.

Il résulte donc des résultats nouveaux, qui viennent d'être brièvement exposés, qu'il faut, dans l'interprétation des phénomènes accompagnant l'altération du phosphore blanc en présence de l'ammoniac, séparer les réactions qui ont lieu en contact avec le gaz sec de celles qui s'exécutent avec du gaz en dissolution dans l'eau. Le corps noir est le résultat de l'attaque de l'ammoniac par le phosphore. Le dégagement de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène provient de l'action du phosphore sur l'eau en présence de l'ammoniac. Ce sont deux réactions distinctes. La dernière semble devenir plus rapide lorsqu'on expose l'appareil aux rayons solaires.

Enfin, les expériences précédentes montrent qu'on peut obtenir ce corps noir à l'état cristallisé en se servant de l'ammoniac liquide comme dissolvant.

Nouvelle note sur le *Beryx decadactylus*, Cuv. et Val.;

Par MM. J. KUNSTLER et J. CHAINE.

Depuis le moment où ont été capturés nos premiers *Beryx decadactylus* (1), Cuv. et Val., dans le golfe de Gascogne, la présence de ce poisson s'est manifestée de façons assez multiples. Vers la même époque, on en a vendu aux halles, et les marchands ambulants en ont porté dans tous les quartiers de la ville, quoique, somme toute, le nombre total des individus capturés ait été peu abondant. « C'est la première fois, nous a dit un patron de chalutier, que nous en prenons avec nos engins; nous en avons capturé une soixantaine au chalut. » Un vieillard nous a affirmé que, de mémoire de pêcheur, on ne se rappelait pas avoir pris de semblables poissons. Depuis le passage signalé, on n'a plus pris un seul individu de cette espèce sur nos côtes. Sur les marchés, grâce à une certaine ressemblance extérieure, on vendait ces poissons pour des Daurades.

La chair du Beryx n'est pas de première qualité. Elle paraît assez peu savoureuse, lourde, grasse et peu digestive.

Ce n'est pas là le tableau que nous en avaient fait les habitants des Canaries, d'où provenait le premier échantillon étudié par Cuvier et Valencienne. Ils estiment beaucoup la chair du Beryx et la trouvent fine et délicate. Y aurait-il lieu de supposer que l'habitat modifie la valeur comestible de sa chair?

En résumé, un banc de ces poissons a passé sur nos côtes, peut-être accidentellement, sous des influences d'autant plus difficiles à bien définir que cela s'est produit pendant la mauvaise saison. Ils habitent normalement les mers chaudes et de pareilles migrations sont rares.

(1) J. Kunstler et J. Chaine, Notice ichthyologique : le *Beryx decadactylus*, Cuv. et Val. (*Procès-verbaux de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 17 décembre 1903).

Séance du 3 mars 1904.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Résorption phagocytaire des spermatozoïdes chez les Tritons;

Par M. Ch. PÉREZ.

J'ai communiqué l'an dernier à la Société le résumé des observations que j'avais faites sur la résorption des ovules chez les Tritons. Ces animaux étant soumis à un jeûne prolongé, leurs ovules sont phagocytés par les cellules folliculaires : les réserves vitellines en particulier sont dissoutes par digestion à l'intérieur de ces cellules, avec formation transitoire de gouttelettes grasses. (L'étude détaillée de ce processus a paru dans les *Annales de l'Institut Pasteur,* t. XVII, oct. 1903).

Chez les mâles conservés en captivité, à l'écart des femelles, après la période de maturité sexuelle, et qui commencent à perdre leur parure de noce, on peut observer une résorption toute semblable des spermatozoïdes. Le testicule présente deux régions bien distinctes : l'une peut être dite au stade de préspermatogénèse : les spermatogonies sont presque toutes en repos ; les mitoses sont rares ; on voit, au contraire, les noyaux bourgeonnants, à divisions directes, décrits en particulier par Meves. Dans l'autre, le stade final de la spermatogénèse est atteint : les tubules séminifères sont distendus au maximum par les spermatozoïdes, agglomérés en faisceaux pelotonnés ; autour de chaque tubule, et constituant sa paroi, une mince enveloppe de cellules folliculaires aplaties *(Cystenzellen).*

A la limite de ces deux régions, on trouve une assise ou deux de tubules séminifères, qui frappent au premier examen, dans les coupes, par une ponctuation serrée de fines gouttelettes grasses. L'examen attentif montre dans cette région les étapes successives de la résorption des éléments mâles. Les cellules folliculaires font saillie vers l'intérieur du tubule séminifère, et, coalisant en quelque sorte leurs attaques, elles constituent un plasmode irrégulier, qui peu à peu empiète sur la lumière du canalicule et finit par l'oblitérer complètement. Au fur

et à mesure de cet envahissement, les spermatozoïdes sont déchiquetés, englobés, et l'on voit les inclusions polymorphes, qui représentent leurs débris, se transformer et disparaître peu à peu par digestion dans le protoplasme des phagocytes. La partie cytoplasmique des éléments mâles est sans doute la seule à donner naissance aux petites gouttelettes grasses déjà signalées. Au contraire, les tronçons de la tête des spermatozoïdes, en raison de la digestibilité difficile inhérente à leur nature nucléaire, persistent fort longtemps reconnaissables, sous forme d'inclusions filiformes, contournées, vermiculées, fixant électivement les colorants de la chromatine.

Il y a, on le voit, une homologie parfaite avec le processus de résorption des ovules rappelé plus haut. Les différences sont de détail; elles résultent naturellement des différences mêmes de structure qui caractérisent à l'état adulte les glandes et les cellules reproductrices des deux sexes. Ces deux modalités d'un même processus ne rompent point l'unité de sa signification morphologique.

Séance du 17 mars 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Sur une inégalité essentielle dans la théorie de l'équilibre au contact d'une source;

Par M. E. JOUGUET.

Dans la séance du 23 juillet 1903 (1), j'ai communiqué à la Société une note relative à la stabilité de l'équilibre d'un corps maintenu au contact d'une source unique à température fixe T'. Les raisonnements de cette note reposent sur l'inégalité

$$\frac{dQ}{T'} > -\sum dS_i \qquad (1)$$

dans laquelle dQ est la chaleur accusée par la très petite élévation de

(1) *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1903, p. 116.

température de la source et S_i l'entropie d'une des parties constitutives du corps.

M. Duhem, dans une note communiquée dans la même séance (1), a donné une démonstration de cette inégalité. Si la Société veut bien le permettre, je développerai ici ma manière de voir sur ce sujet, que j'ai trop brièvement indiquée le 23 juillet 1903, et qui me paraît être analogue à celle de M. Poincaré (Thermodynamique).

1. J'adopterai les notations de la *Théorie thermodynamique de la viscosité* de M. Duhem. Soit un corps isolé formé de 3 parties. Les parties 1 et 2 glissent avec viscosité (2) l'une sur l'autre et $F_{\alpha_1}, F_{\alpha_2} \ldots$ sont les actions de viscosité correspondantes; l'une et l'autre glissent avec viscosité sur 3, ce qui donne lieu aux actions de viscosité $F'_{\alpha_1}, F'_{\alpha_2}, F'_{\alpha_3} \ldots$ M. Duhem définit en somme la chaleur dégagée par 1, 2, 3, au moyen des égalités suivantes :

$$\begin{aligned}
-E\delta Q_1 &= ET_1\delta S_1 + f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots.\\
-E\delta Q_2 &= ET_2\delta S_2 + f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots.\\
-E\delta Q_3 &= ET_3\delta S_3 + f_{\alpha_3}\delta\alpha_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + F'_{\alpha_3}\delta\alpha_3 + \ldots.
\end{aligned}$$

Il nous paraît avantageux de changer cette définition pour la suivante où on ne laisse subsister que les viscosités *internes* à chaque partie

$$(2)\qquad \begin{cases}
-E\delta Q_1 = ET_1\delta S_1 + f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots\\
-E\delta Q_2 = ET_2\delta S_2 + f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots\\
-E\delta Q_3 = ET_3\delta S_3 + f_{\alpha_3}\delta\alpha_3 + \ldots
\end{cases}$$

La chaleur dégagée par l'ensemble 1, 2 sera de même, par définition, en ne conservant que les viscosités intérieures à cet ensemble,

$$\begin{aligned}
-E\delta R = ET_1\delta S_1 + ET_2\delta S_2 + f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{\alpha_2}\delta\alpha_2\\
+ \ldots + F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots
\end{aligned}$$

On voit que

$$E\delta R = E\delta Q_1 + E\delta Q_2 - F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 - F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 - \ldots.$$

(1) *Procès-verbaux*, 1903, p. 121.

(2) On pourrait aussi supposer l'existence d'un frottement; les raisonnements seraient les mêmes.

Donc, pour un déplacement réel,

$$dR > dQ_1 + dQ_2.$$

De même l'ensemble 1, 2, 3 dégage une chaleur

$$-E\delta H = ET_1\delta S_1 + ET_2\delta S_2 + ET_3\delta S_3 + f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + f_{\alpha_3}\delta\alpha_3 + \ldots + F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + F'_{\alpha_3}\delta\alpha_3 + \ldots$$

et l'on a :

$$E\delta H = E\delta R + E\delta Q_3 - F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 - F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 - F'_{\alpha_3}\delta\alpha_3 - \ldots.$$

Pour δH, quand les δ sont compatibles avec les liaisons, et en particulier pour dH, notre définition coïncide avec celle de M. Duhem et le système étant isolé, $dH = 0$. Donc

$$(3) \qquad E\,dR + E\,dQ_3 - F'_{\alpha_1}d\alpha_1 - F'_{\alpha_2}d\alpha_2 - F'_{\alpha_3}d\alpha_3 - \ldots = 0.$$

Revenons à l'ensemble 1, 2. Les égalités (2) donnent

$$(4) \qquad \sum \frac{dQ_1}{T_1} > -\sum dS_1.$$

C'est l'inégalité de Clausius démontrée indépendamment de toute hypothèse sur le mode de propagation de la chaleur. L'obtention rapide de cette relation est le principal avantage de la définition que nous adoptons pour la quantité de chaleur[1].

2. Pour démontrer (1), nous allons supposer que la partie 3 est une source à température T' sensiblement fixe. La chaleur fournie à 1, soit $-dQ_1$, se compose de ce qui vient de 2, de ce qui vient de 3, et de ce qui provient des frottements. Nous ferons l'*hypothèse* suivante, dictée par le fait expérimental que le frottement n'a jamais tendance à refroidir l'un des corps frottants :

[1] Comme nous l'a fait remarquer M. Duhem, on peut adopter aussi bien notre définition que la sienne pour la quantité de chaleur. L'accord entre les deux manières de faire se rétablit par une forme différente donnée à la théorie de la conductibilité.

« *Quand deux corps* 1 *et* 2 *glissent avec viscosité l'un sur l'autre, il y a, vers* 1, *un flux de chaleur qui se compose de deux parties : l'une* $-dq_{12}^{1}$ *a le signe de* $T_2 - T_1$, *l'autre* $-dq_f^1$ *provient des frottements et est toujours positive; de même il y a vers* 2 *un flux se composant de* $-dq_{21}^{2}$ *et* $-dq_f^2$. *Et l'on a* $dq_{12}^{1} + dq_{21}^{2} = 0$,

$$E(dq_f^1 + dq_f^2) = F_{\alpha_1} d\alpha_1 + F_{\alpha_2} d\alpha_2 + \ldots . \text{ »}$$

La même chose se passe aux contacts 1,3 et 2,3. On peut donc poser :

$$\left.\begin{aligned} dQ_1 &= dq_{13}^{1} + dq_{12}^{1} + dq_f^1 + dq_{f'}^1 \\ dQ_2 &= dq_{23}^{1} + dq_{21}^{2} + dq_f^2 + dq_{f'}^2 \\ dQ_3 &= dq_{31}^{3} + dq_{32}^{3} + dq_{f'}^3 \end{aligned}\right\} \text{tous les } dq_f \text{ et } dq_{f'} \text{ étant positifs,}$$

avec

$$dq_{12}^{1} + dq_{21}^{1} = 0, \qquad dq_{13}^{1} + dq_{31}^{3} = 0, \qquad dq_{23}^{2} + dq_{32}^{3} = 0,$$
$$E(dq_f^1 + dq_f^2) = F_{\alpha_1} d\alpha_1 + F_{\alpha_2} d\alpha_2 + \ldots,$$
$$E(dq_{f'}^1 + dq_{f'}^2 + dq_{f'}^3) = F'_{\alpha_1} d\alpha_1 + F'_{\alpha_2} d\alpha_2 + F'_{\alpha_3} d\alpha_3 + \ldots .$$

Il est alors facile de voir que

$$\begin{aligned} \frac{-dQ_3}{T'} &= \frac{dQ_1 + dQ_2}{T'} - \frac{dq_f^1 + dq_f^2}{T'} - \frac{dq_{f'}^1 + dq_{f'}^2 + dq_{f'}^3}{T'}, \\ &= \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + dq_{13}^{1}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_1}\right) + dq_{23}^{2}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_2}\right) + dq_{12}^{1}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ &\qquad - \frac{dq_f^1}{T_1} - \frac{dq_f^2}{T_2} - \frac{dq_{f'}^1}{T_1} - \frac{dq_{f'}^2}{T_2} - \frac{dq_{f'}^3}{T'}, \end{aligned}$$

$$(5) \qquad -\frac{dQ_3}{T'} > \sum \frac{dQ_1}{T_1} > -\sum ds_1 .$$

C'est l'équation (1), à condition qu'on prenne pour dQ la quantité de chaleur $-dQ_3$ *accusée par la très petite élévation de température de la source* (une source est un corps dont l'état ne dépend que de la température). On remarquera que la démonstration ne suppose pas que le contact avec la source soit dénué de viscosité.

3. Soient U l'énergie interne de l'ensemble 1, 2, $d\mathcal{T}_e$ le travail des action extérieures agissant sur lui, $\Pi'_1 M'_1 d\alpha_1 + \Pi'_2 M'_2 d\alpha_1 + \ldots$ le

travail des forces de liaison exercées sur lui par 3. Il est facile de voir que l'équation des forces vives pour cet ensemble est

$$d\mathfrak{T} + dU - d\mathcal{T}_e - \Pi'_1 M'_1 d\alpha_1 - \Pi'_2 M'_2 d\alpha_2 - \ldots + E dR$$
$$= F'_{\alpha_1} d\alpha_1 + F'_{\alpha_2} d\alpha_2 + \ldots.$$

Cette équation aura la forme (2) de notre note du 23 juillet 1903 si les actions extérieures, y compris les forces de liaison, agissant sur 1, 2 ont un potentiel et si on prend pour $E dQ$ la quantité $E dR - F'_{\alpha_1} d\alpha_1 - F'_{\alpha_2} d\alpha_2 \ldots$ Or dQ ainsi défini coïncide avec $- dQ_3$ et vérifie par suite (1) dans deux cas importants :

1° Quand il n'y a pas de viscosité au contact de la source 3. Les F′ sont alors nuls.

2° Quand la source est immobile. Dès lors $F'_{\alpha_1} d\alpha_1 + F'_{\alpha_2} d\alpha_2 + F'_{\alpha_3} d\alpha = F'_{\alpha_1} d\alpha_1 + F'_{\alpha_2} d\alpha_2$.

4. La démonstration de l'article 2 repose sur une hypothèse à laquelle on peut faire des objections. Néanmoins, elle nous a paru assez intéressante pour être donnée; elle conviendrait particulièrement si on admettait qu'au contact de deux corps il y a une variation brusque de température. Il paraît plus satisfaisant d'admettre la continuité des températures. Il est alors facile de modifier la démonstration donnée par M. Duhem le 23 juillet 1903 pour tenir compte de notre nouvelle définition de la quantité de chaleur. Adoptons, dans cet article, les notations de la Note de M. Duhem. On remarquera que le raisonnement suivant ne suppose pas le partage de $F_{\alpha_1} d\alpha_1 + F_{\alpha_2} d\alpha_2 + \ldots$ en deux parties $E dq\}$ et $E dq\}$ individuellement négatives.

Nous modifierons un peu le problème traité par M. Duhem. Au lieu d'un corps dont la température est constante à la surface qui le limite, nous supposons un corps plongé dans une source dont la masse est à une température T′. La surface Σ est la surface de contact du corps et de la source. Soit ν' la normale à Σ dirigée vers l'intérieur de la source. Sur la surface Σ, la température n'est pas T′ mais T; elle ne prend la valeur T′ qu'à une petite distance sur la normale ν'. L'équation (13) du travail de M. Duhem subsiste et on a

$$E dt \left[K \frac{\partial T}{\partial \nu} + K' \frac{\partial T}{\partial \nu'} \right] = d\tau' + d\Theta',$$

$d\tau' + d\Theta'$ étant le travail de la viscosité et du frottement au contact du système avec la source, expression toujours négative. La quantité $E\,dt\int \frac{k}{T}\frac{\partial T}{\partial \nu}\,d\Sigma$ de l'équation (13) est donc égale à

$$- E\,dt\int \frac{k'}{T}\frac{\partial T}{\partial \nu'}\,d\Sigma + \int \frac{d\tau' + d\Theta'}{T}\,d\Sigma.$$

T est, dans ces intégrales, la température de la surface Σ, *aussi bien pour la source que pour le corps*. Multiplions (13) par T' et remarquons que $\frac{\partial T}{\partial \nu'}$ et $T' - T$ ont le même signe. On a

$$\begin{aligned} - E\,dt\int k' \frac{\partial T}{\partial \nu'}\,d\Sigma > &- E T'\,dS - T'\int \frac{d\tau}{T}\,dm - T'\int \frac{d\tau_{12} + d\tau_{21}}{T}\,dS_{12} \\ &- T'\int \frac{d\Theta_{12} + d\Theta_{21}}{T}\,dS_{12} - T'\int \frac{d\tau' + d\Theta'}{T}\,d\Sigma \\ &+ E\,dt\int \frac{k}{T^2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right] d\varpi. \end{aligned}$$

Or $- dt\int k' \frac{\partial T}{\partial \nu'}\,d\Sigma$ est la chaleur *accusée par le changement d'état, c'est-à-dire par la très petite élévation de température de la source*. L'inégalité (1) est donc démontrée même s'il y a viscosité et frottement au contact de la source.

5. Il est à peine besoin de rappeler que le mode de raisonnement de Robin permet d'obtenir (1). Soit une modification s'effectuant au contact de la source T' conduisant le corps de l'état A à l'état B et dégageant Q dans la source. S'il y a frottement et viscosité entre le corps et la source, on englobera celle-ci dans le système considéré et on considérera une source auxiliaire, à une température très voisine de T', par laquelle on détruira la très petite élévation de température subie par la première source; on voit bien ainsi que Q est la chaleur correspondant à ladite élévation de température. On arrête le corps en B, puis on le ramène en A *après avoir disjoint toutes les liaisons visqueuses*. L'application du théorème de Potier et Pellat à ce cycle donne $\frac{Q}{T'} > - \sum (S_B - S_A)$, d'où (1) pour une modification infiniment petite.

Laissons de côté les questions de principe soulevées par la comparaison de cette démonstration et des précédentes. Disons simplement

qu'à notre avis il est toujours intéressant de reconstruire logiquement, comme nous l'avons fait dans les articles 1 à 4, les indications que donne un raisonnement aussi synthétique que celui qui vient d'être rappelé ici (1).

Sur la loi des phases (2);

Par M. E. JOUGUET.

1. — Les démonstrations classiques de la loi des phases reposent sur trois sortes de postulats :

A. — Les principes mêmes de la thermodynamique, conservation de l'énergie et principe de Carnot-Clausius.

B. — Des hypothèses permettant d'exprimer ces principes par la doctrine du potentiel thermodynamique (modifications virtuelles de M. Duhem ou corps témoins de Robin).

C. — Des hypothèses sur la forme particulière qui convient au potentiel des systèmes chimiques.

Il est intéressant de se demander la part qui revient à chacune de ces catégories d'hypothèses dans la démonstration de la loi des phases. Ainsi posée, la question manque un peu de précision; il est évident que la réponse à faire dépend de la manière dont chaque auteur présente les fondements de la thermodynamique. Il nous semble toutefois que la démonstration ci-après de la loi des phases donne sur ce sujet quelques indications intéressantes. Peut-être aussi trouvera-t-on que ladite démonstration peut être utile dans un enseignement élémentaire (3).

(1) Dans sa note du 23 juillet 1903, M. Duhem signale un travail de M. Gouy qui contient effectivement quelques-uns des résultats donnés dans ma note de la même date. Si je n'ai pas cité cet auteur, c'est que j'ignorais l'existence de sa très intéressante étude.

(2) Dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (séance du 7 mars 1904), M. Raveau a publié une note présentant de grandes analogies avec celle-ci. Je n'ai eu connaissance de ce travail qu'après avoir transmis le mien à la Société. Je n'en publie pas moins ma démonstration, d'abord parce qu'elle diffère un peu, au moins dans la forme, de celle de M. Raveau, ensuite parce qu'il me semble que ce savant n'a pas aperçu la nécessité de l'hypothèse à laquelle j'ai donné le n° 2, et sur l'importance de laquelle mon attention a été attirée par M. Crussard.

(3) Le présent travail doit beaucoup à notre ami M. Crussard qui, par ses conseils et ses corrections, y a pris une part considérable.

2. — Soit un système formé de φ phases. Une phase quelconque i renferme K_i corps distincts : par exemple, pour un mélange d'oxygène, d'hydrogène, de vapeur d'eau, $K_i = 3$. Le système total contient donc $K_1 + K_2 + \ldots + K_\varphi = N$. Dans ce mode de comptage, nous considérons comme distincts deux composants de même nature appartenant à des phases différentes ; si, par exemple, la phase i et la phase j contiennent toutes deux de l'eau, nous comptons deux composants $(H^2O)_i$ et $(H^2O)_j$.

Dans un état déterminé, qui n'est pas forcément un état d'équilibre, les N composants ont les masses $m_1, m_2, \ldots, m_N$.

Le système est le siège de certaines réactions chimiques. Les unes se produisent entre les composants d'une même phase, par exemple

$$(1) \qquad (H^2)_i + (O)_i = (H^2O)_i ;$$

les autres se passent entre composants de phases différentes. C'est ainsi que la vaporisation de l'eau peut se représenter par l'équation

$$(2) \qquad (H^2O)_j = (H^2O)_i .$$

Il n'y a pas lieu de distinguer les phénomènes (2) des phénomènes (1). Pour les uns comme pour les autres, il suffit de connaître la variation que subit, du fait d'une réaction, la masse d'un seul des constituants pour connaître aussi celle que la même réaction amène dans la masse de tous les autres constituants y prenant part.

Parmi les réactions (1) et (2), il peut y en avoir qui ne sont pas *distinctes*. Voici le sens que nous donnons à ce mot. Partons d'un certain état du système et *imaginons* qu'une des réactions joue. De ce chef, les masses $m_1, \ldots, m_N$ varieront. La réaction considérée ne sera pas distincte des autres si on peut *imaginer* qu'on produise les mêmes variations de $m_1, m_2, \ldots, m_N$ par le jeu de ces autres réactions. Ainsi, dans le système formé de glace, d'eau et de vapeur, la réaction

$$(3) \qquad (H^2O)_{\text{glace}} = (H^2O)_{\text{vapeur}}$$

n'est pas distincte des deux autres

$$(4) \qquad (H^2O)_{\text{glace}} = (H^2O)_{\text{eau}}$$

$$(5) \qquad (H^2O)_{\text{eau}} = (H^2O)_{\text{vapeur}}$$

parce que les variations de composition du système que peut produire (3) peuvent aussi être obtenues par le jeu simultané de (4) et de (5).

Soit p le nombre des *réactions distinctes* du système. $N - p = c$ est le nombre des *composants indépendants*. Pour un système formé avec des masses bien déterminées de ces composants indépendants, p est le *degré*.

3. — Nous poserons les trois hypothèses suivantes :

1re Hypothèse. — A chacune des réactions (1) et (2) correspond une équation d'équilibre entre la pression Π, la température T et les masses $m_1, m_2 \ldots$ des corps qui y peuvent prendre part.

Comme une réaction peut être influencée par la réaction voisine, on admettra pour plus de généralité que l'équation

$$f_l(m_1, m_2, \ldots, m_N, \Pi, T) = 0 \quad (6)$$

qui exprime l'équilibre de la réaction l, peut contenir les masses de tous les constituants.

2e Hypothèse. — Les équations d'équilibre correspondant à une réaction non distincte de plusieurs autres ne sont pas distinctes de celles qui correspondent à ces dernières.

Par conséquent, le nombre des équations (6) est égal à p.

On pourrait énoncer cette hypothèse d'une manière un peu moins précise en disant que deux systèmes de corps en équilibre au regard d'un 3e sont en équilibre entre eux. On sait que M. Le Chatelier avait été conduit à énoncer ce principe dans ses *Recherches sur les équilibres chimiques*.

3e Hypothèse. — L'équilibre d'un système de phases n'est pas troublé quand, Π et T restant constants, on modifie la masse d'une ou plusieurs phases sans changer leur composition.

Il suit de là que dans les équations (6), les masses $m_1, \ldots, m_N$ n'entrent que par les concentrations. La concentration, pour un composant de masse m_1, est le rapport de m_1 à la masse totale qui contient ce composant. Il y a $K_1 + K_2 + \ldots + K_\varphi = N$ concentrations. D'ailleurs la somme des concentrations relatives à une phase est évidemment égale à l'unité. Ces variables sont donc, par définition, liées par φ équations ; il n'y en a que $N - \varphi$ qui soient indépendantes.

A ces $N - \varphi$, il faut joindre Π et T. Les équations (6), qui caractérisent l'équilibre sont donc p équations à $N - \varphi + 2$ inconnues. $N - \varphi + 2 - p$, soit $c - \varphi + 2$ de ces inconnues, restent donc arbitraires dans l'état d'équilibre. C'est la loi des phases.

Cette démonstration suppose naturellement qu'il n'existe aucune relation accessoire entre les concentrations. Le système chimique qui y est considéré est celui où les $m_1, \ldots, m_N$ peuvent prendre toutes les valeurs. Dans le cas où certaines de ces masses ou, ce qui revient au même, certaines concentrations, sont liées par des relations accessoires, le système est *particularisé* et la variance abaissée.

4. — Il faudrait maintenant comparer les trois hypothèses du paragraphe précédent aux trois catégories de postulats A, B, C du paragraphe 1. Bornons-nous à quelques indications sommaires, réservant la comparaison détaillée pour un travail plus développé.

Disons tout d'abord que nous ne prétendons nullement établir une *correspondance exacte* entre ces hypothèses et ces postulats. Ce qui suit doit être entendu simplement des idées physiques *fondamentales* qui sont à la base des unes et des autres.

La première hypothèse se rattache évidemment à celles en vertu desquelles, dans la doctrine de potentiel thermodynamique, on rend réversible une modification donnée. Elle représente donc, plus ou moins exactement, le groupe B.

C'est dans la seconde surtout qu'interviennent les postulats A, c'est-à-dire les deux principes fondamentaux de la thermodynamique. Admettre cette seconde hypothèse revient à admettre que la possibilité ou l'impossibilité du passage, par une modification réelle, d'un état à un état voisin dépend uniquement de ces deux états et nullement du chemin à suivre pour passer de l'un à l'autre. C'est un résultat auquel conduisent les principes de la thermodynamique par la considération des cycles ou des différentielles totales.

Quant à la 3e hypothèse, elle est indispensable à la théorie de Gibbs (1) et est contenue dans le groupe C. Elle intervient non seulement quand Gibbs suppose que le potentiel interne d'une phase est une fonction homogène des masses qui la constituent, mais quand il

(1) M. Le Chatelier a déjà fait remarquer qu'il y avait là un postulat généralement admis sans démonstration (V. *Recherches sur les équilibres chimiques*).

écrit que le potentiel d'un complexe de phases est la somme des potentiels de chacune. Un système formé de deux parties a évidemment [1] pour potentiel la somme des potentiels partiels si, dans les transformations étudiées, il ne passe aucune matière d'une partie dans l'autre. La proposition n'est plus évidente et devient une véritable hypothèse si les deux parties échangent de la matière. Qu'il y ait un lien entre cette hypothèse et la troisième du § 3, c'est ce que nous nous proposons de montrer dans un travail ultérieur, et ce qu'on peut voir pour un cas particulier dans la thermodynamique de M. Poincaré, § 196 et 197 [2].

5. — On voit, par ce qui précède, que les nombreuses vérifications expérimentales auxquelles a été soumise la loi des phases ne sont que des vérifications bien mauvaises, pour ne pas dire nulles, de la valeur du principe de la conservation de l'énergie et du principe de Carnot, quand la seconde hypothèse du § 3 n'est pas en jeu. On peut presque dire que la thermodynamique proprement dite n'est pour rien dans le fait que le système formé par un sel et sa dissolution est bivariant, que le système formé par un sel, sa dissolution et la vapeur du dissolvant est univariant, que le système formé par deux hydrates du même sel, une solution aqueuse de ce sel et une atmosphère de vapeur d'eau est univariant, etc. La thermodynamique proprement dite est intéressée surtout par les cas où notre deuxième hypothèse intervient, comme est par exemple le cas du *triple point* de Moutier.

Nous terminons en remarquant que nous n'avons parlé dans ce qui précède que de la *notion de variance*. Les principes de l'équivalence et de Carnot deviennent indispensables si on veut compléter la loi des phases par la démonstration, pour les points indifférents, de la formule de Clapeyron et des théorèmes de Gibbs et Konovalow.

Sur les ferrochromes purs;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Dès 1820, *Faraday* [3] prépara des échantillons d'acier chromé;

(1) Nous négligeons les attractions mutuelles, notamment les actions capillaires.

(2) V. notamment, page 241 : « Il est naturel d'admettre que L ne dépend pas de m. »

(3) Faradat, *Quarterly Journal of Science*, année 1820.

toutefois, les premières recherches importantes effectuées sur ces alliages sont dues à *Berthier* (1), ingénieur des mines. Dans son mémoire, paru en 1821, cet expérimentateur fit connaître ses procédés de préparation des fontes chromées (dont quelques-unes contenaient jusqu'à 60 p. 100 de chrome), leur mode de transformation en aciers chromés, titrant de 1 à 1,5 p. 100 de chrome, et aussi leurs applications à la confection de lames de couteau et de rasoir de bonne qualité.

Ce n'est que plus tard que les recherches sur ces alliages furent poursuivies : ainsi, *Frémy* (2) prépara, en 1857, des ferrochromes particulièrement remarquables par leur dureté et par la présence de grandes aiguilles dont il ne détermina pas la nature. L'année 1887, *Osmond* (3) fit la remarque que le chrome élève la température à laquelle se produit le changement d'état du carbone dans l'acier. En 1894, *Behrens* et *Van Linge* (4) retirèrent d'un premier ferrochrome à 13,3 p. 100 le composé $Fe^7Cr^2C^3$ et d'un second à 50 p. 100 un corps répondant, à peu près, à la formule $FeCr^3C^2$.

Quelque temps après, *A. Carnot* et *Goutal* (5) isolèrent de deux ferrochromes, respectivement à 57,6 et à 59,1 p. 100, un corps de composition centésimale très voisine du second composé découvert par les deux chimistes précédents et auquel ils préférèrent attribuer la formule $Fe^3Cr^9C^7 = Fe^3C.3Cr^3C^2$; puis, de certains aciers chromés, le corps $Fe^9Cr^3C^5 = 3Fe^3C.Cr^3C^2$. [$Fe^3C$ représentant la cémentite, Cr^3C^2 le carbure découvert par *H. Moissan* en utilisant le four électrique de son invention.]

Enfin, *Williams* (6) a préparé dans ce même four électrique le carbure $3Fe^3C.2Cr^3C^2$ et, plus récemment, deux nouveaux carbures doubles : $Fe^3C.2Cr^3C^2$ et $2Fe^3C.3Cr^3C^2$.

A ces noms, il convient d'ajouter ceux de *Brustlein* (d'Unieux) qui, dès 1875, produisait en grand des aciers chromés, et de *R. A. Hadfield* (7)

(1) Berthier, *Annales de chimie et de physique*, année 1821.
(2) Frémy, *Comptes rendus Académie des Sciences*, t. 44, p. 632; année 1857.
(3) Osmond, *Comptes rendus Académie des Sciences*, t. 104, p. 985; année 1887.
(4) Behrens et Van Linge, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas*, t. 13, p. 155; année 1894.
(5) A. Carnot et Goutal, *Comptes rendus*, t. 125, page 213, année 1897, et *C. R.*, t. 126, p. 1240, année 1898.
(6) Williams, *Comptes rendus*, t. 127, année 1898.
(7) R.-A. Hadfield, *Engineering*, septembre et octobre 1892.

qui a publié, en 1892, une étude remarquable sur ces produits industriels.

Tous ces ferrochromes, définis ou non, renferment un tiers élément, le carbone, sans parler de bien d'autres impuretés susceptibles de les accompagner lorsqu'ils ont pour origine les fontes ou les aciers. Nous avons formé des ferrochromes purs, réellement binaires, par union directe des éléments constituants et, comme le chrome, soit au carbone, soit à l'aluminium, aussi bien que le fer livrés par l'industrie, ne présentent que de très faibles garanties de pureté, nous avons préféré produire ces métaux nous-même, à l'état naissant, forme sous laquelle nous avons provoqué leur réaction mutuelle.

Nous sommes donc parti du sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, reconnu absolument pur à l'analyse, nous l'avons mélangé à du sesquioxyde de fer en poudre, également exempt de toute matière étrangère, et nous avons réduit ce mélange par de l'aluminium pur, à grains fins, incorporé dans la masse. Le creuset où s'effectuait l'opération était revêtu intérieurement d'une brasque de magnésie et la réaction s'amorçait au moyen d'un mélange d'anhydride chromique et d'aluminium.

Dans certains cas, il était nécessaire d'activer la réaction pour entraîner la fusion de la masse: on substituait au sesquioxyde Cr^2O^3 soit du bioxyde CrO^2, soit de l'anhydride CrO^3. D'autres fois, au contraire, il fallait modérer sa violence: une certaine quantité de sesquioxyde de fer Fe^2O^3 était remplacée par une proportion convenable de cette même substance calcinée plus ou moins fortement. Enfin, on ne mettait à l'étude que les culots parfaitement fondus et sains, totalement exempts d'aluminium et de scorie. Les premiers résultats de nos recherches sont consignés ci-dessous.

Alliage n° 1. — Préparé avec les proportions suivantes :

Fe^2O^3.	150	grammes.
Fe^3O^4.	150	—
Cr^2O^3.	25	—
Al. en poudre.	80	—

Le culot obtenu est parfaitement fondu, exempt de scorie, très malléable, s'aplatissant à froid sous le marteau. Il est impossible de le casser; pour le fragmenter, il faut recourir à la lime. Les grains ainsi détachés sont vivement attirés par l'aimant. L'acide acétique faible les

attaque énergiquement et complètement à chaud ; il en est de même de l'acide chlorhydrique. L'analyse n'y a révélé que des traces de chrome.

Alliage n° 2. — Obtenu avec :

Fe^2O^3	150	grammes.
Fe^3O^4	150	—
Cr^2O^3	60	—
Aluminium pulvérisé.	90	—

Mêmes propriétés générales que le culot précédent. On ne peut encore le fragmenter qu'en l'amenant à l'état de limaille que l'aimant attire comme les grains de l'alliage n° 1. Sa teneur en chrome est voisine de 1,50 p. 100. Plusieurs essais d'isolement de corps ont échoué, l'essai à l'eau d'iode en particulier. Dans un petit ballon, chauffé au bain-marie, on avait introduit 2,853 grammes de cette limaille, de l'eau et quelques paillettes d'iode; le liquide se colorait, puis, au bout d'un quart d'heure environ, il redevenait incolore. A ce moment, on projetait de nouveaux cristaux d'iode et ainsi de suite jusqu'à diminution notable du poids de l'alliage (ce poids avait baissé de 65,3 p. 100). Les grains résiduels s'aplatissaient encore sous le pilon, dans le mortier d'agate, et renfermaient une proportion de chrome toujours voisine de 1,50 p. 100.

Alliage n° 3. — On a pris :

Fe^2O^3	200	grammes.
Cr^2O^3	200	—
Aluminium poudre.	100	—

La réaction se produit facilement, bien qu'elle soit un peu lente ; le culot est parfaitement fondu ; il n'est ni dur ni cassant, de sorte que la lime l'entame facilement. Sa teneur en chrome est très voisine de 25,50 p. 100. L'aimant attire parfaitement les grains de limaille, ce qui a même permis de séparer quelques parcelles de scorie qui étaient restées accolées à la surface supérieure du culot. L'acide acétique étendu et chaud l'attaque mal ; l'acide chlorhydrique étendu le dissout complètement ; l'acide azotique, étendu ou concentré, froid ou chaud, n'a pas d'action, comme si la présence du chrome rendait le fer passif. L'acétate d'ammoniaque alcalin en solution, ne produit pas d'effet, même à

l'ébullition. Le chlorure ferrique neutre à 10 p. 100 provoque une attaque vive à chaud et la liqueur devient couleur rouille. Le chlorure cuivrique ammoniacal, en solution étendue, attaque à froid dès la température ordinaire; à chaud, l'action est plus vive. A froid et à chaud, le corps se dissout complètement et il se dépose du cuivre. Un essai à l'eau d'iode, conduit comme précédemment, a donné, après diminution de la limaille de près des trois quarts, un résidu de grains parfaitement métalliques, dont la composition était encore très voisine de 25,50 p. 100, c'est-à-dire la même que celle du culot primitif. Du reste, l'aimant attire facilement tout ce résidu.

Alliage n° 4. — Préparé avec les proportions suivantes :

Cr^2O^3.	200	grammes.
CrO^2	100	—
Fe^2O^3.	100	—
Aluminium.	110	—

Le culot bien fondu pèse 150 grammes et renferme 58 à 60 pour 100 de chrome; il n'est pas cassant; pour le diviser, il faut le limer. Sa limaille est attirée par l'aimant presque en totalité. L'acide acétique est sans action; l'acide chlorhydrique le dissout complètement à froid, même en solution étendue. Le chlorure cuivrique ammoniacal, en solution, le dissout peu à peu; après disparition d'environ 69 p. 100, on a analysé le résidu: sa teneur en chrome était encore de 58 à 60 p. 100. Enfin on a traité cette limaille en creuset d'argent, par la potasse en fusion, dans laquelle on projetait peu à peu du bioxyde de sodium; il y avait attaque. Après lavage du dépôt à l'eau, puis à l'acide azotique, on mettait à nu de petits grains métalliques malléables qui, pesés, accusaient une diminution de la matière primitive de 66 p. 100. Leur analyse a donné une teneur en chrome encore très voisine de 58-60 p. 100.

Alliage n° 5. — On a mis en réaction :

Cr^2O^3.	200	grammes.
CrO^2	100	—
CrO^3	30	—
Fe^2O^3.	50	—
Aluminium.	110	—

Culot bien fondu, pesant 160 grammes, susceptible d'être pilé, quoique très difficilement. Teneur en chrome : 73,50 p. 100 environ. L'aimant en attire les fragments, mais plus difficilement; l'acide chlorhydrique étendu entraîne sa dissolution complète. Par le chlorure cuivrique ammoniacal, on en a attaqué quelques grammes, ce qui a réduit le poids à 25 p. 100; la teneur en chrome du résidu n'avait pas baissé sensiblement. Il en est de même lorsqu'on a traité par la potasse en fusion, additionnée de bioxyde de sodium, comme dans le cas précédent.

Alliage n° 6. — On a mis en présence :

Cr^2O^3	280	grammes.
CrO^3	30	—
Fe^2O^3	40	—
Aluminium très fin	220	—

La réaction a été assez lente bien que le dégagement de chaleur ait paru considérable. Le culot, bien fondu, pèse 200 grammes. La proportion de chrome y est voisine de 76 p. 100. On en réduit une fraction en limaille dont une faible portion seulement est attirée par l'aimant. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque, mais l'acide azotique n'a pas d'action. Un essai à l'aide de la potasse caustique fondue, additionnée de bioxyde de sodium, effectué sur quelques grammes de limaille, de telle sorte que la perte avait atteint 32 p. 100 environ, a abandonné un résidu qui, lavé à l'acide azotique, renfermait une proportion de chrome presque égale à celle du culot.

Alliage n° 7. — Proportions de matières premières mises en réaction :

Cr^2O^3	300	grammes.
CrO^3	30	—
Fe^2O^3	15	—
Aluminium fin	120	—

La réaction s'accomplit dans de très bonnes conditions. L'alliage est bien fondu; il pèse 190 grammes et sa teneur en chrome est voisine de 92 p. 100. Il se réduit facilement en limaille dont le barreau aimanté n'attire que quelques rares particules. L'acide chlorhydrique

étendu attaque complètement cette limaille. L'essai aux alcalis en fusion, effectué sur 3,853 grammes jusqu'à perte de 53 p. 100 environ, a fourni un résidu dans lequel la proportion de chrome était restée sensiblement constante.

Méthode d'analyse. — Attaquer l'alliage par l'acide chlorhydrique étendu ; on obtient une solution de chlorures que l'on amène au maximum par quelques gouttes d'acide azotique. La traiter par l'ammoniaque : le fer et le chrome sont précipités à l'état d'hydrates, soit $Fe(OH)^3$ et $Cr(OH)^3 = CrO^3H^3$. Les laver plusieurs fois, de façon à entraîner le sel ammoniac. Puis transformer l'hydrate chromique CrO^3H^3 en acide CrO^4H^2 en versant de l'acide azotique sur ce résidu qui se dissout et en projetant, de temps en temps, quelques lamelles de chlorate de potassium. Dans cette solution, débarrassée par évaporation de la majeure partie de son acide azotique et étendue d'eau ensuite, séparer le fer par l'ammoniaque; filtrer. De la liqueur filtrée, précipiter le chrome par l'ammoniaque en présence de l'acide sulfureux.

Conclusions. — 1° Les ferrochromes simples seraient vraisemblablement constitués par des mélanges isomorphes;

2° Les combinaisons de fer et de chrome n'auraient lieu qu'à la faveur de la présence d'une matière étrangère (telle que le carbone) qui provoquerait la formation de ferrochromes doubles (carbure double de fer et de chrome, par exemple).

Les recherches que nous poursuivons actuellement nous permettront de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Sur l'histolyse musculaire chez les Muscides;

Par M. Ch. PÉREZ

Les mémoires récents relatifs à l'histolyse nymphale des Insectes laissent percer un sentiment de suspicion de moins en moins dissimulé à l'égard de l'interprétation phagocytaire naguère établie par les beaux travaux de Kowalevsky et de Van Rees. Et au fur et à mesure que s'accumulent de nouveaux travaux relatifs aux résorptions cellulaires

de la métamorphose, on ne peut nier que toute notion générale se perd dans le chaos croissant des affirmations contradictoires.

Aussi m'a-t-il paru nécessaire de reprendre encore une fois à nouveau ce sujet pourtant déjà si souvent abordé de l'histolyse musculaire chez les Mouches ; et je tiens à affirmer tout de suite que les résultats obtenus par une technique perfectionnée sont la confirmation la plus éclatante des vues annoncées dès 1887 par Alexandre Kowalevsky. La résorplion des muscles larvaires a lieu exclusivement par l'action des phagocytes leucocytaires. Cette destruction est totale, portant à la fois sur le myoplasme et sur les noyaux musculaires.

J'ai cherché à me rendre compte des erreurs d'interprétation que je pouvais relever dans les travaux antérieurs ; et il m'a paru qu'une cause de méprises particulièrement fréquentes réside dans le procédé même des *coupes* généralement employé par les auteurs. Les phagocytes gorgés d'inclusions, les *sphères de granules* comme on les appelle, atteignent en effet des dimensions telles, que l'un de ces éléments se trouve fréquemment distribué par tranches dans plusieurs coupes consécutives. Son noyau, souvent rejeté par les inclusions dans une situation excentrique, peut être enlevé avec une calotte polaire que sa petitesse laisse échapper à l'examen ; au contraire, les sections plus larges parce que plus voisines d'une position diamétrale, et attirant par cela même davantage l'attention des yeux, se montrent bien souvent privées de cet important élément morphologique, qui caractérise leur individualité. Oublie-t-on que l'on a dans la préparation une tranche seulement au lieu d'une cellule entière, la conclusion erronée se présentera qu'il existe des amas de sarcolytes sans noyau leucocytaire, qu'il y a une désintégration du muscle sans phagocytose.

Je me suis en conséquence astreint à remplacer, autant que possible, pour l'étude des sphères de granules, le procédé des *coupes* par celui des *frottis*. Ce dernier permet, comme on sait, l'observation complète d'éléments entiers étalés sur une surface. Il fournit en l'espèce des préparations au plus haut degré démonstratives qu'il n'existe pas une seule sphère de granules sans noyau leucocytaire attestant sa première origine.

L'étude attentive des frottis met en évidence une autre cause d'erreurs. Les noyaux musculaires englobés se transforment par dégénérescence en boules compactes, qui, en raison de leur difficile élaboration par digestion intra-cellulaire, conservent longtemps leur

affinité élective pour les colorants de la chromatine. Ils obscurcissent les sphères de granules de boules fortement colorées, opaques, qui souvent peuvent occulter par conjonction le propre noyau du phagocyte, dont le réseau chromatique très délié est au contraire d'une couleur bien plus pâle. Mais, sur ce point encore, l'examen de préparations bien réussies ne peut laisser subsister le moindre doute pour aucun histologiste. Seul ce noyau leucocytaire présente une structure chromatique indéniable; seul il est un véritable noyau; les inclusions chromatophiles foncées n'ont jamais aucune structure nucléaire; elles ne sont que des boules de dégénérescence; et leur morcellement progressif en boules de plus en plus petites ne peut pas être interprété comme une prolifération d'éléments jeunes et vivants, pas plus que leur affinité pour le vert de méthyle, par exemple, ne suffit à les faire considérer elles-mêmes comme des noyaux.

Sur un mode de l'action hydrologique des forêts;

Par M. P. DESCOMBES.

La plupart des ouvrages forestiers signalent l'influence des forêts sur le régime des pluies et la régularisation de l'écoulement des eaux,

Les arbres ont encore un rôle hydrologique qu'il convient de mettre en évidence : ils provoquent *sans pluie* une abondante condensation des eaux météoriques.

Par les temps brumeux, tout le monde a vu tomber des arbres de nombreuses gouttes résultant de la condensation du brouillard.

Dans l'air le plus transparent il se produit aussi sur les arbres d'abondantes condensations : rosée pendant la nuit, givre et aiguilles de toutes formes pendant les jours de gelée.

Toutes les eaux provenant de ces condensations sans pluie arrivent à la terre doucement et successivement, dans les conditions les plus favorables à leur infiltration dans le sol et à l'alimentation des sources; elles présentent pour l'économie alpestre le grand intérêt de contenir constamment de l'ammoniaque, même aux altitudes les plus élevées, et d'apporter ainsi de l'azote assimilable pour la végétation ; dans les

régions équatoriales, même éloignées des mers et des points d'eau permanents, la rosée subsiste pendant la saison sèche et est assez abondante pour entretenir la végétation et abreuver certains animaux.

Ces diverses variétés de condensation sans pluie se produisent aussi sur le sol nu, mais l'intensité s'en trouve considérablement augmentée dans les forêts par l'étendue de la surface du feuillage et son pouvoir émissif élevé.

Les déterminations que l'on pourrait faire dans des régions froides ou à de grandes altitudes présenteraient un sérieux intérêt en faisant connaître l'importance de ces condensations sans pluie et le rapport qu'elles peuvent présenter avec la quantité d'eau évaporée par la végétation.

M. Padé, au nom de M. Élie, membre correspondant de la Société, dépose un Mémoire dont il demande l'impression dans les publications de la Société. Ce mémoire a pour titre :

Sur les paramètres canoniques des substitutions orthogonales à *n* variables.

Sont élus commissaires chargés de l'examen de ce Mémoire : MM. Loiseau et Padé.

Séance du 14 avril 1901.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN.

Conformément aux conclusions du rapport de MM. Loiseau et Padé, la Société décide l'impression du mémoire de M. Elie, déposé dans la séance précédente, sous réserve d'un avis favorable de la commission des finances.

Contribution à l'étude des alliages de chrome et de manganèse;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de chrome et de manganèse n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication; d'autre part, les ferrochromes industriels con-

tiennent presque toujours du manganèse; aussi ai-je pensé que l'étude des alliages purs de chrome et de manganèse, jointe à la recherche des alliages définis qu'ils peuvent renfermer, serait d'un puissant secours aux métallurgistes pour la connaissance de l'état dans lequel ces métaux se trouvent dans leurs alliages industriels avec le fer.

En réduisant par l'aluminium en poudre des mélanges d'oxydes de chrome et de manganèse en proportions convenables, j'ai pu préparer aisément toute la gamme de leurs alliages, depuis le chrome pur jusqu'au manganèse pur; je donnerai seulement aujourd'hui les résultats obtenus avec des alliages pauvres en chrome. Quant aux détails expérimentaux, on les trouvera dans la note présentée l'année dernière à la Société et relative aux alliages de molybdène et de manganèse (1). Ici encore, les plus grandes précautions étaient prises pour avoir des corps absolument purs; l'oxyde de chrome ainsi que l'acide chromique employés étaient préparés au laboratoire même et exempts de toute impureté. J'ai ainsi obtenu quatre alliages exempts d'aluminium, de silicium et de fer et de teneur croissante en chrome.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Cr p. 100 . . .	6,25	10,15	12,15	15,35
Mn p. 100. . .	93,43	89,55	87,33	84,50
	99,68	99,60	99,48	99,85

L'aspect physique de ces alliages est assez semblable à celui des alliages du manganèse avec le molybdène et le tungstène déjà étudiés et riches en maganèse; comme eux, ils sont très brillants, de couleur blanc d'argent, d'une texture grenue et cristalline, très cassants, fragiles même et se réduisent en poussière sous le marteau. L'air du laboratoire est sans action sensible sur eux.

Les acides usuels, acide chlorhydrique, acide azotique, acide sulfurique, même très étendus, les attaquent vivement et les dissolvent sans résidu, même à froid; il en est de même pour l'acide acétique à une douce chaleur.

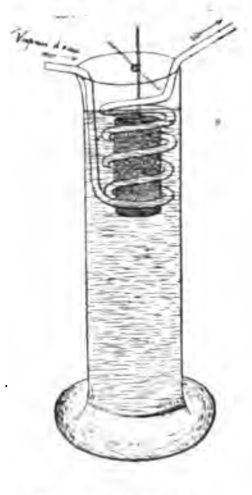
L'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique étendue à 10 p. 100 et neutre les attaque aussi plus ou moins vivement, suivant la tempé-

(1) *Comptes rendus des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, séances du 19 février et du 5 mars 1903.

rature et la richesse en manganèse; mais ici l'attaque n'est pas complète et il reste généralement un résidu dont l'étude nous a montré l'existence de deux alliages définis de chrome et de manganèse correspondant aux formules Mn^6Cr et Mn^4Cr.

Alliage Mn^6Cr. — Il a été retiré des deux premiers culots contenant l'un 6,25 et l'autre 10,15 p. 100 de chrome, par une attaque ménagée à l'acétate d'ammoniaque.

Si l'on opère à chaud et sans précautions spéciales, il passe beaucoup de chrome dans les liqueurs d'attaque, et les cristaux obtenus sont mangés, ce qui indique qu'ils ont été attaqués; d'autre part, si l'on essaie d'opérer à froid, l'attaque du culot est très lente.



Pour tourner la difficulté et obtenir de jolis cristaux, j'ai employé le dispositif suivant qui permet de les séparer du liquide d'attaque au fur et à mesure de leur isolement : A la partie supérieure d'une longue éprouvette à pied est suspendu un panier en toile de platine contenant les fragments de l'alliage à attaquer; un serpentin de verre entoure ce panier, il peut être parcouru par un courant de vapeur d'eau. L'éprouvette étant remplie d'une solution alcoolique d'acétate d'ammoniaque neutre à 10 p. 100, on fait passer le courant de vapeur d'eau; dans ces conditions, la partie supérieure seule du liquide est chauffée et les fragments d'alliage qui y baignent sont vivement attaqués. En agitant le panier en platine qui les contient, on en fait échapper de fines lames cristallines qui tombent au fond de l'éprouvette dans le liquide froid, lequel est sans action sur elles. Cette poussière cristalline recueillie, lavée à l'alcool et l'éther et séchée, accuse à l'analyse une composition bien fixe et bien déterminée correspondant à très peu près à la formule Mn^6Cr.

Voici les chiffres obtenus :

I Cristaux extraits de l'alliage n° 1 à 6,25 p. 100 de Cr.		II Cristaux extraits de l'alliage n° 2 à 10,15 p. 100 de Cr.		Calculé pour Mn^6Cr.	
Mn.	86,14	Mn	86,50	Mn . . .	86,36
Cr.	13,12	Cr	13,44	Cr. . . .	13,63
	99,26		99,94		99,99

Comme vérification et pour m'assurer de la constance de la composition de cet alliage, je l'ai soumis longtemps à l'action de l'acétate d'ammoniaque; 1gr45, finement pulvérisés, ont été chauffés pendant quatre heures au bain-marie, au réfrigérant ascendant, dans un ballon contenant une solution alcoolique à 20 p. 100 d'acétate d'ammoniaque; dans ces conditions, il y a attaque de la matière, qui ne pesait plus à la fin de l'expérience que 0gr57, ce qui correspond à une attaque de 59 p. 100. D'ailleurs la liqueur était fortement colorée en vert.

L'analyse de cet ultime résidu accuse encore la même richesse en chrome :

Chrome.	13,41
Mn.	86,70
	100,11

Cet alliage se présente sous la forme de petites lames cristallines très brillantes, à peu près inaltérables à l'air; les acides usuels le dissolvent complètement sans résidu, même en solution étendue et froide; l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 10 ou 20 p. 100 est sans action à froid; à chaud, il a une action lente.

Alliage Mn^4Cr. — Il a été retiré des deux autres culots, contenant 12,12 p. 100 et 15,35 p. 100 de chrome, toujours par une attaque à l'acétate d'ammoniaque, mais tandis que pour obtenir l'alliage précédent il fallait une attaque ménagée, il faut ici une attaque à fond.

Le culot, finement pulvérisé, est mis dans un mortier et trituré souvent pendant plusieurs jours au bain-marie dans l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 10 p. 100; l'attaque, vive au début, s'arrête bientôt pour reprendre dès que l'on passe au pilon et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que la composition du résidu demeure constante.

On peut, au lieu de ce procédé toujours long et ennuyeux, opérer mécaniquement dans un tube à brome tournant horizontalement autour de son axe et mu par une petite turbine à eau.

On y introduit le culot finement pulvérisé en même temps que quelques fragments de la grosseur d'un pois, qui par leur frottement faciliteront l'attaque; on ajoute une solution alcoolique à 10 p. 100 d'acétate d'ammoniaque neutre et l'on chauffe à 80, 90 degrés. L'attaque, vive au début, diminue bientôt; on change le liquide jusqu'à ce qu'il demeure sans action et l'ont obtient finalement, après plusieurs heures

de rotation, un résidu qui n'est plus attaqué par l'acétate d'ammoniaque, même en solution bouillante et concentrée. Sa composition est très voisine de Mn^4Cr; soit que l'on soit parti du culot n° 3 à 12,15 p. 100 de chrome, soit du culot n° 4 à 15,35 p. 100 de chrome.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

I Extrait du culot n° 3 à 12,15 p. 100 de Cr		II Extrait du culot n° 4 à 15,35 p. 100 de Cr		Calculé pour Mn^4Cr	
Cr.......	18,95	Cr.......	18,85	Cr.......	19,11
Mn......	80,50	Mn......	80,84	Mn......	80,88
	99,45		99,69		99,99

Cet alliage se présente sous la forme d'une poudre métallique très brillante et très peu altérable à l'air. Les acides usuels, même très étendus et froids, l'attaquent sans résidu. L'acétate d'ammoniaque en solution concentrée et bouillante est sans action sur lui, ce qui le différencie de l'alliage précédent, Mn^6Cr, qui est, lui, lentement attaqué dans ces conditions.

En résumé, j'ai pu préparer, par voie aluminothermique, des alliages de chrome et de manganèse, de teneur en chrome allant de 5 à 15 p. 100, et j'ai pu en extraire deux alliages de composition chimique constante et définie, répondant à des formules simples.

Sur la métamorphose des muscles abdominaux chez les Muscides;

Par M. Ch. PÉREZ.

C'est un fait bien connu que, dans l'étendue d'un même groupe zoologique, il y a une même physionomie histologique commune à tous les éléments des mêmes organes, des mêmes tissus; il y a, par exemple, une très grande uniformité entre toutes les cellules du foie chez les différents Mammifères. Aussi est-il très remarquable de constater, chez les Insectes métaboles, qu'il existe, au contraire, pour chaque espèce, en quelque sorte deux modalités de chaque tissu, l'une spéciale à la larve, l'autre à l'imago; et souvent plus différentes entre

elles que les tissus homologues de deux espèces très éloignées. J'ai déjà appelé ailleurs l'attention sur ces faits que je me borne à rappeler ici.

C'est surtout en ce qui concerne le tissu musculaire que l'opposition est frappante entre les larges fibres, parallèlement accolées et à gros noyaux superficiels de la larve, et les fibres étroites de l'imago, groupées en complexes pennés ou flabelliformes, et contenant chacune une file axiale de petits noyaux. Il est particulièrement intéressant de rechercher comment se fait la transformation progressive d'un type à l'autre, lorsque, sur place, un même muscle évolue et passe du type larvaire au type imaginal.

Ce cas est réalisé, en particulier, pour les muscles abdominaux chez les Mouches; et le processus consiste essentiellement en un remaniement du myoplasme, accompagné d'une active prolifération des noyaux.

Celle-ci a lieu par un mode très spécial, par cette sorte d'éparpillement simultané que l'on peut appeler *division directe multiple*. J'avais déjà signalé de pareils faits chez les Fourmis, mais la taille des éléments donne chez les Mouches une netteté toute particulière à ces phénomènes nucléaires, qui n'étaient jusqu'à présent connus que chez les Protistes.

Comparaison de l'épaisseur critique des lames très minces avec le diamètre théorique de la molécule;

Par M. H. DEVAUX.

Lors de l'exposition annuelle de la Société de Physique, les 8 et 9 avril 1904, j'ai eu l'honneur de réaliser en public les expériences de physique moléculaire dont j'ai déjà entretenu la Société (1). Je me suis attaché spécialement à montrer les faits suivants:

1° Existence d'une limite à l'extension spontanée des liquides sur l'eau;

2° Existence d'une *dimension critique* pour les substances susceptibles de se réduire en lames très minces, dimension caractérisée par

(1) *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 19 novembre et 3 décembre 1903.

ce fait que les propriétés mécaniques de la substance (tension superficielle des liquides, rigidité des solides), disparaissent tout à coup complètement dès que la lame devient un peu plus mince;

3° Mesure directe des épaisseurs des lames minces à la dimension critique;

4° Comparaison des valeurs ainsi obtenues avec les valeurs théoriques attribuées aux diamètres des molécules.

C'est spécialement sur ce dernier point, que je m'étais borné à signaler dans mes communications, que je désire aujourd'hui donner quelques détails.

A l'exposition de la Société de physique, j'ai montré les deux tableaux que voici, qui permettaient de faire la comparaison (1):

Le premier de ces tableaux donne les valeurs numériques, le deuxième représente un schéma de ces valeurs, permettant de faire d'un coup d'œil la comparaison cherchée.

Grâce à cette traduction géométrique des résultats de l'expérience et de ceux du calcul, la ressemblance entre l'épaisseur réelle des lames minces et celle théorique des molécules est rendue très frappante. Et, d'autre part, la petitesse excessive des dimensions observées est rendue manifeste par la comparaison avec d'autres dimensions très petites déjà connues: épaisseur minima des bulles de savon (tache noire); épaisseur des couches de passage et limite extrême de la visibilité au microscope. Au grossissement employé ici, un microbe de 1 $\mu\mu$ de diamètre devrait être représenté par une bande de un mètre de largeur.

Il résulte de l'inspection de ces tableaux que les lames minces, à la limite, ont toujours des dimensions très voisines des diamètres moléculaires. Et il est important de remarquer que ces minceurs extrêmes elles-mêmes ne sont pas identiques. Elles varient, en effet, avec la nature de la substance, et approximativement dans le même sens que la grosseur théorique des molécules. C'est ainsi, par exemple, que les

(1) Voyez pages 78 et 80.

En vue de l'impression, j'ai dû réduire les dimensions du 2me tableau, de telle sorte que le millimètre y représente 1 $\mu\mu$ et non 10 $\mu\mu$. J'ai apporté en même temps quelques modifications de forme et rectifié une erreur qui s'était glissée dans mes calculs du diamètre de la molécule de HgS. Au lieu de 0,14 $\mu\mu$ que j'attribuais à ce diamètre, la valeur vraie est 0,29 $\mu\mu$. Cette valeur théorique rectifiée se trouve identique à l'épaisseur critique trouvée directement sur les lames minces de HgS.

sulfures métalliques, à molécules très petites, fournissent les lames les plus minces; les corps gras et analogues, à molécules déjà grosses, donnent des lames beaucoup moins minces; enfin l'albumine, à molécules énormes, fournit les lames les plus épaisses. Pour certaines substances, l'épaisseur observée est identique à l'épaisseur calculée.

La concordance de ces valeurs est surtout remarquable parce qu'elles sont complètement indépendantes. Les unes sont purement théoriques, déduites de la théorie cinétique (chemin de libre parcours des molécules gazeuses) ; les autres sont entièrement expérimentales et ne dépendent d'aucune théorie. Une seule concordance de cette nature serait déjà importante, mais l'existence de concordances déjà nombreuses, et qu'il sera facile de multiplier, assure à un haut degré le contrôle réciproque entre la théorie et l'expérience. Ces concordances permettent d'espérer que nous sommes en possession d'une démonstration objective de l'existence réelle des molécules, et de la mesure approchée de leurs dimensions absolues.

Remarquons du reste, en terminant, que l'existence d'une dimension critique des substances s'imposait *a priori* dans l'hypothèse moléculaire, mais pas du tout dans l'hypothèse de la continuité de la matière. Dans le premier cas seul il est évident, en effet, que la plus mince lame continue possible sera formée d'une assise simple de molécules, toute tentative d'amincissement au delà ne fera qu'écarter les molécules, et celles-ci perdront presque instantanément leur cohésion réciproque. Cette disparition des propriétés mécaniques de la substance pour une minceur suffisante est justement ce que l'expérience a montré avec évidence, et l'épaisseur correspondante a été appelée *dimension critique* pour ne rien préjuger sur les causes de la variation observée.

TABLEAU I

Valeurs numériques.

Diamètres moléculaires et épaisseurs critiques des lames minces.

1° D'après Nernst (1), le poids absolu d'une molécule quelconque est : $P = 8{,}6M.10^{-25}$ gramme.

(1) Nernst (*Theoretische Chemie*, 3e édition, 1900, p. 394), Valeurs numériques corrigées d'après L. Errera, *Limite de petitesse des organismes.* (*Recueil de l'Institut botanique de Bruxelles*, t. VI, 1903, p. 77.)

On en déduit pour le diamètre de la molécule (M étant le poids moléculaire quand H = 1, et D la densité) :

$$d = 9,5.10^{-9}. \sqrt[3]{\frac{M}{D}} \text{ centimètre}$$

ou bien, en millionièmes de millimètre,

$$d = 0,95. \sqrt[3]{\frac{M}{D}} \mu\mu.$$

Les valeurs ainsi calculées sont portées dans la 5[me] colonne du tableau ci-dessous.

2° La 6[me] colonne du même tableau donne les épaisseurs des lames minces déterminées directement. Deux valeurs y sont indiquées pour chaque substance. La plus faible indique d'ordinaire la vraie dimension critique, celle pour laquelle la cohésion liquide ou solide est à sa limite. Comme cette limite est parfois difficile à préciser avec certitude, une deuxième valeur a été donnée, nettement supérieure à l'épaisseur critique. Par exemple, pour les sulfures (Hg, Pb, Cu) cette deuxième valeur correspond à l'épaisseur que prend la lame rétractée par un excès d'huile mis à côté, sur l'eau qui l'environne. Sous cette épaisseur, la rigidité des substances solides est considérable.

	M	D	$\sqrt[3]{\frac{M}{D}}$	*d* DIAMÈTRE absolu de la molécule	*e* ÉPAISSEUR absolue des lames	CONSISTANCE de la lame
Sulfure de mercure.	232	7,7	3,1	0,29 μμ	0,29 à 0,45 μμ	Solide.
Sulfure de plomb . .	239	7,1	3,23	0,31 —	0,27 à 0,42 —	d°
Sulfure de cuivre . .	95,5	5,6	2,6	0,25 —	0,4 à 0,5 —	d°
Huile d'olive.	885	0,92	9.9	0,94 —	0,9 à 1,3 —	Liquide.
Cire du Japon (tripalmitine)	822	0,98	9,4	0.89 —	1,1 à 1.2 —	État solide très affaibli.
Spermaceti.	515	0,94	8,18	0,78 —	1,5 —	Solide.
Acide stéarique . . .	284	1	6,57	0,62 —	1,7 à 2,0 —	Solide visqueux.
Iodure d'argent . . .	235	5,6	3,5	0,33 —	1,2 à 1,8 —	Solide très fragile.
Stéarate d'alumine	1.753	1 (?)	12.1	1,15 —	1,25 —	A peu près solide.
Albumine	10.166 (?)	1,34	19,65 (?)	1,87 — (?)	3,0 à 8,0 —	Solide visqueux, élastique.
Acide oléique	282	0,8	7,06	0,67 —	1,4 à 1,5 —	Liquide.
Paraffine.	»	»	»	»	0,5 à 2,3 —	Solide.

TABLEAU II

Représentation des lames très minces.

Épaisseurs limites pour l'état solide et l'état liquide multipliées par un million. (1 millim. représente 1 μμ)

Épaisseurs trouvées directement par l'expérience.		*Dimensions théoriques des molécules au même grossissement.*
	..Sulfure de mercure.	
	..Sulfure de plomb..	
	..Sulfure de cuivre...	
	..Huile d'olive.......	
	..Tripalmitine.......	
	..Spermaceti	
	..Acide stéarique....	
	..Iodure d'argent....	
	..Stéarate d'alumine.	
	..Albumine	

8 μμ Albumine (maximum).

6 μμ
12 μμ } Tache noire (bulles de savon).

Couches de passage

(D'après Vincent)

50 μμ

Limite extrême de ce que l'on peut voir au microscope.

L'épaisseur d'un microbe ordinaire de 1 μμ ne pourrait être représenté que par une bande de 1 mètre de largeur.

Séance du 28 avril 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Phénomènes de polarisation des vibrations sonores. — Loi d'orientation. — Démonstration expérimentale au moyen d'instruments nouveaux d'analyse, de synthèse et d'enregistrement;

Par M. G. ROCHOUX.

Dans une brochure parue au commencement de 1903 (1), j'ai consigné d'assez nombreuses expériences de décomposition du son, dont je me propose de vous faire connaître les principales. Mais avant, je dois vous dire quelques mots du phénomène qui leur sert de fondement. Ce n'est pas une théorie que je vous apporte, mais simplement des faits soulevant des questions multiples; faits dont la nouveauté ne peut manquer de vous intéresser et dont il reste à rechercher les causes.

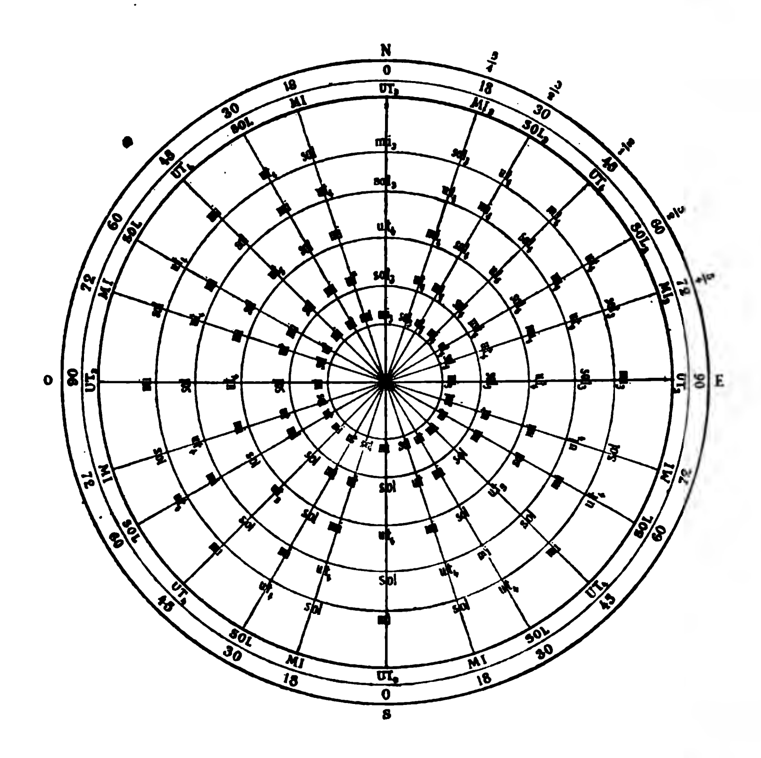
J'ai appelé: loi d'orientation, la propriété des vibrations harmoniques de rayonner autour de la source sonore avec certains angles de divergence entre elles, que j'ai pu déterminer. A cet effet, je me suis servi d'un cornet acoustique spécial, pouvant pivoter en tous sens et muni de deux cercles gradués destinés à indiquer ses déplacements angulaires horizontaux et verticaux. Ce cornet comporte un pavillon de 0m70 de long et de 0m10 d'ouverture. Monté sur un pied, d'un transport facile, il doit fonctionner sans le moindre bruit. En approchant cet instrument, véritable *Harmonomètre*, d'une source sonore donnant une note au-dessous du médium, prolongée et assez intense, je constatai d'abord que, suivant les divisions harmoniques de l'onde où il se trouvait, on percevait la tonique, la tierce, la quinte ou l'octave et qu'il en était de même en le faisant pivoter horizontalement.

(1) *Harmoniques. Recherches expérimentales.* In-8° avec 75 figures. Samie fils frères, rue du Pas-Saint-Georges, 48, Bordeaux.

Dans ce cas, je pus m'assurer qu'à partir du rayon où je percevais la tonique, la tierce faisait avec elle un angle de 18°, la quinte de 30° et l'octave de 45°; qu'en continuant ainsi je retrouvais la quinte à 60°, la tierce à 72°, la tonique à 90° et que la même succession était répétée uniformément dans les trois autres secteurs semblables. Manœuvré verticalement à partir de la tonique, cet instrument m'indiqua la même répartition avec les mêmes mesures angulaires. Ces premières observations m'amenèrent à reconnaître l'existence d'un fait d'une importance extrême. J'avais cru d'abord que la direction de la tonique se trouvait toujours sur la ligne de jonction de la source sonore et du point d'audition, mais, par le déplacement de ceux-ci, je pus constater que cette direction était toujours parallèle ou perpendiculaire au *méridien magnétique*. Il en résulterait donc que, sous l'influence d'un ébranlement de l'air persistant et régulier, il se produirait autour de la source sonore un phénomène de polarisation dont l'orientation obéirait à celle de l'aiguille aimantée, mais sans subir cependant l'action du magnétisme terrestre, ainsi que je l'avais cru d'abord. D'après une expérience faite dans le laboratoire que M. Gossart, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, a mis obligeamment à ma disposition, je reconnus, en effet, en plaçant entre deux forts électro-aimants les instruments dont je parlerai plus loin, que ces radiations sonores se produisaient de même, leur cause étant sans doute d'ordre plus général.

La position des harmoniques étant établie, comme on l'a vu, autour de la circonférence, il s'agissait de la déterminer sur un plan horizontal. Dans ce but, je me servis d'un tuyau acoustique composé d'une partie droite métallique de 1^{m}20 environ et d'une autre flexible de 0^{m}50. Ayant tracé sur le sol une ligne parallèle au méridien magnétique, j'y plaçai un condensateur chantant. Du point où se trouvait celui-ci et dans les deux directions opposées, je déterminai les points de résonance ou ventres des vibrations cherchées, à l'aide de l'instrument que je viens de décrire, tenu verticalement. Ces vibrations se présentent dans le même ordre qu'autour de la circonférence dans un secteur de 90°, c'est-à-dire : la tonique, la tierce, la quinte, l'octave, la quinte, la tierce, la tonique divisant l'onde dans les mêmes rapports que ceux de la corde. Pour arriver à les distinguer plus facilement, l'instrument doit être déplacé vivement de l'une à l'autre des divisions obtenues. Du condensateur pris comme centre et passant par

celles-ci, je décrivis une série de circonférences, puis autant de diamètres faisant avec les premiers rayons des angles progressifs de 18, 30, 45, 60, 72 et 90°, conformément aux observations précédentes. A tous les points d'intersection, je retrouvai les harmoniques répartis suivant la figure ci-dessous.



On remarquera qu'ils s'élèvent d'une octave en se rapprochant de la demi-onde, soit à partir de la ligne du méridien magnétique dans un angle de 45°, soit à partir de l'extrémité des rayons dans un ordre où nous trouvons le principe du renversement des accords. En supposant que la fondamentale soit Ut_1. leur succession permettant de considérer la tonique comme ut_3, on percevra ainsi deux gammes s'élevant jusqu'à ut_5 ou 16[me] harmonique.

L'Harmonomètre décrit plus haut me permit d'abord de déterminer les points d'égale résonance des vibrations harmoniques autour de la source sonore, d'après leurs projections horizontales et verticales ; de

reconnaître, à l'aide d'un écran mobile, que eur réflexion avait lieu comme pour le son complexe, c'est-à-dire avec des angles égaux à ceux d'incidence ; de constater que dans les phénomènes de réfraction observés avec le même écran ou plusieurs écrans juxtaposés la transformation successive des harmoniques dépendait soit du déplacement angulaire du premier, soit du nombre progressif des autres.

CLAVIER HARMONIQUE. — L'instrument que j'ai désigné sous le nom de *Clavier harmonique,* et qui réunit une série de condensateurs chantants ayant jusqu'à trente-deux couples de feuilles d'étain, ne fait que confirmer cette dernière expérience. En déterminant une même progression de vibrations en rapport avec le nombre de couples ou résistances intercalées dans le courant, il montrerait le synchronisme des périodes des vibrations sonores et électriques. On peut s'en servir comme instrument d'analyse et de synthèse. En employant comme résistances les mêmes nombres progressifs d'ohms, on obtiendra sur la membrane mentionnée plus loin les mêmes progressions sonores.

HARMONOMÈTRE ÉLECTRIQUE CIRCULAIRE. — L'*Harmonomètre électrique circulaire*, qui n'est qu'un condensateur chantant réduit à un seul couple, permet de reproduire d'une manière plus sensible le phénomène d'orientation exposé précédemment. Il se compose d'une membrane en papier isolant tendue au-dessus d'une ouverture circulaire de 0m25 à 0m30 de diamètre. Cette membrane est garnie à sa face inférieure d'une feuille de papier d'étain destinée à être reliée à la bobine de Ruhmkorff par un des fils de l'induit. Sur la face supérieure et suivant les rayons harmoniques sont disposées plusieurs bandes du même papier, convergeant vers le centre et n'ayant entre elles aucun contact. Ces bandes, par leur extrémité touchant la circonférence, sont reliées aux touches d'un clavier sous lequel une lame métallique est destinée à établir le courant pour chacune d'elles. Cet instrument, une fois orienté, doit être placé aussi horizontalement que possible.

Indépendamment du phénomène d'orientation qu'il sert à démontrer, il permet d'observer, en outre, le renversement des octaves dans les bandes disposées de chaque côté de l'équateur magnétique et suivant le sens du courant. En fixant sur deux membranes rectangulaires de 0m25 × 0m50 une série de feuilles d'étain disposées

d'après les rayons indiqués ci-dessous, je suis parvenu à établir un instrument de décomposition du son donnant deux gammes entières. L'octave supérieure est obtenue en ajoutant une seconde feuille séparée de la première par un papier isolant et n'ayant de contact avec elle que par l'extrémité reliée aux touches du clavier.

N	0	10	15	18	22 ½	30	33	36	40	42	45°
↑	*ut*3	*re*	*mi*♭	*mi*	*fa*	*sol*	*la*♭	*la*	*si*♭	*si*	*ut*4
S	1	$\frac{9}{8}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{8}{5}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{15}{8}$	$\frac{2}{1}$

Avec les rayons de divergence donnant deux gammes : majeure et mineure, ce tableau indique en même temps leurs rapports avec les divisions de la corde, le secteur de 90° étant pris pour unité.

C'est une membrane rectangulaire de $0^m 40 \times 0^m 70$ et faite d'un fort papier isolant dont je me sers comme *Table d'expériences*. J'obtiens ainsi plus de sonorité, surtout par la substitution aux feuilles de papier d'étain de lames de zinc exerçant une pression plus régulière.

Ces lames disposées ainsi avec des angles variables, jouent donc un rôle analogue à celui des prismes pour la décomposition de la lumière. Mais, il y a plus. Si, après avoir, par leur orientation, déterminé chez elles la résonance d'une gamme entière, on les range toutes parallèlement à la première, on constatera qu'elles continueront à reproduire les mêmes sons, présentant cette fois-ci un phénomène assimilable à la phosphorescence. De nouvelles lames mises en contact avec celles-ci ainsi disposées donneront, séparées d'elles, l'octave supérieure.

Il se produit donc dans chacune un état d'hystérésis particulier lui permettant de faire entendre des harmoniques occupant toujours le même rang et quelle que soit la fondamentale soumise ensuite à l'analyse.

La persistance de cet état qui paraît durer tant qu'aucune influence nouvelle due au choc ou à l'orientation ne vient le troubler, n'est pas sans apporter une certaine gêne dans ces expériences.

Plaques polygonales. — La polarisation des vibrations harmoniques réparties symétriquement autour de la circonférence et où l'on

trouve les éléments d'autant de polygones inscrits est rendue manifeste dans l'expérience suivante. En plaçant sur la membrane des plaques métalliques de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 côtés, on obtiendra des vibrations semblablement progressives s'élevant jusqu'à Ut_5 et comprenant une gamme entière, en supposant que Ut_1 soit la fondamentale. Par une anomalie remarquable, la plaque carrée donne la quinte au lieu de la tonique qui répondrait à ses quatre côtés. La plaque circulaire donne surtout la tonique, mais peut reproduire tout autre son d'une plaque polygonale ou lame orientée mises en contact avec elle.

Ces plaques réunies produisent des sons résultants additionnels, de même que les condensateurs chantants suivront le nombre de couples. On aura remarqué que la résonance des plaques semblait indépendante de la grandeur de leurs surfaces. Dans certains cas, on trouvera que la hauteur des sons est inversement proportionnelle à celles-ci ou aux côtés homologues.

Secteurs des plaques circulaires ou polygonales. — Si l'on découpe dans ces plaques une série de secteurs répondant à des angles de :

	72	60	45	36	30	22 $^1/_2$	18	15	11° $^1/_4$
on aura les harmoniques :	mi_3	*sol*	ut_4	*mi*	*sol*	ut_5	*mi*	*sol*	ut_6.

Les secteurs de 90° donneront la quinte par une anomalie semblable à celle que présente la plaque carrée.

Polyèdres. — Les polyèdres, suivant le nombre de leurs faces, donneront les mêmes progressions. On peut se servir de polyèdres en bois ou en carton recouverts de papier d'étain.

La sphère comme la plaque circulaire, répondra à la fondamentale.

La demi-sphère, comme la demi-circonférence,		à ut_2.
Le quart de sphère, comme le secteur de 90°. .		à sol_2.
Le tétraèdre.	= 4 faces	à ut_3.
La pyramide à base carrée	= 5 —	à mi_3.
Le cube	= 6 —	à sol_3.
Le prisme pentagonal.	= 7 —	à $si\flat_3$.
Le prisme hexagonal	= 8 —	à ut_4.

Ces polyèdres, mis en contact entre eux, donneront des sons résultants additionnels répondant au nombre de faces réunies.

Harmonographe. — L'*Harmonographe* est établi sur le principe d'orientation et la propriété des polygones ou de leurs secteurs de décomposer le son, suivant leur amplitude angulaire. Il se compose d'une plaque métallique circulaire entourée d'un cadran gradué sur lequel sont indiquées les divisions harmoniques de la circonférence. Cette plaque peut être mise en relation avec des lames disposées sur la membrane, parallèlement au méridien magnétique, par un fil fixé à l'extrémité de son diamètre orienté comme elles. Une aiguille métallique reposant sur une rondelle en caoutchouc destinée à l'isoler de la plaque est fixée par un pivot traversant celle-ci. Cette aiguille possède à l'une de ses extrémités, reliée au courant, une petite pointe servant à établir le contact aux différents points de la circonférence, en touchant simultanément les lames du condensateur avec le fil fixé à la plaque de l'instrument. Suivant la position de l'aiguille de chaque côté du diamètre équatorial ou le sens du courant, on peut observer le renversement des octaves.

Sphère. — La sphère, de même que la plaque circulaire de l'harmonographe, peut donner les mêmes vibrations harmoniques suivant les points de contact exercés à sa surface. On y retrouve à certains azimuts déterminés par les cercles verticaux et horizontaux qui y sont tracés; des points d'égale résonance et tels que ceux que j'ai pu observer autour de la source sonore d'après leurs projections dans les mêmes plans. Je tiens à dire que ces dernières expériences demandent à être précisées davantage.

Elles offrent d'autant plus de difficultés que la variation des sons produits dépendra toujours des résistances éprouvées par le courant, suivant la position des fils par rapport à l'orientation magnétique.

Harmonie et Mélodie. — Il me reste à mentionner des recherches spéciales qui, en établissant les relations étroites et la commune origine de l'harmonie et de la mélodie, démontreraient que les sons composant les accords obéissent aux mêmes lois de groupement et d'orientation que les harmoniques formant le son complexe.

Séance du 19 mai 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Sur un sous-iodure de phosphore, et sur l'action de l'iode dans la transformation allotropique du phosphore;

Par M. R. BOULOUCH.

Berzélius indique, dans son traité de chimie, que si l'on fait agir de l'iode sur un excès suffisant de phosphore, la décomposition par l'eau de la substance rouge obtenue donne un dépôt de phosphore rouge.

Corenwinder, en 1850, retrouve cette propriété quand la réaction a eu lieu dans le sulfure de carbone; il en tire un procédé rapide de préparation de phosphore rouge et conclut à la non-existence d'iodures inférieurs à PI^2.

En 1853, Brodie étudiant la transformation allotropique du phosphore sous l'influence de l'iode obtient vers 120° une poudre écarlate dont l'apparition précède la transformation rapide du phosphore blanc en phosphore rouge.

Würtz, en 1858, faisant agir à froid du mercure sur une solution sulfocarbonique de biiodure de phosphore prépare une poudre rouge qu'il regarde comme du phosphore rouge impur, et il tire de cette expérience cette conclusion un peu étrange, que dans l'iodure de phosphore, ce dernier élément est à l'état de phosphore rouge.

En 1872, M. A. Gautier faisant agir du phosphore sur une solution d'iodoforme obtient un précipité rouge brique, qu'il considère comme une combinaison de biiodure de phosphore et d'une substance carbonée.

Enfin, en 1882, M. Troost étudiant la vaporisation des iodures de phosphore annonce que ces corps se décomposent partiellement en iode et phosphore rouge.

En répétant toutes ces expériences, j'ai pu me convaincre que tous les corps rouges, insolubles dans le sulfure de carbone, obtenus par ces divers savants, contiennent une forte proportion d'iode; il était

donc probable que ces corps pouvaient être un sous-iodure de phosphore plus ou moins impur.

J'ai réussi à isoler ce composé en faisant agir la lumière sur un mélange d'iode et de phosphore dissous dans le sulfure de carbone bien sec. Si les proportions des deux éléments correspondent à une richesse en iode supérieure à celle du biiodure, il ne se produit rien; pour les proportions d'iode plus faibles, au bout de quelques jours d'insolation, le précipité rouge qui s'est formé d'autant plus rapidement que la liqueur est plus concentrée, cesse d'augmenter et le liquide ne contient plus que du phosphore ou du biiodure, selon les proportions employées; si l'on a eu le soin de mettre en présence des masses à peu près égales d'iode et de phosphore, on retrouve dans le précipité la presque totalité de ces deux corps.

Le précipité doit être lavé au sulfure de carbone bien sec, en évitant l'action de l'air humide, puis longuement desséché dans un courant de gaz carbonique à 100°.

On obtient ainsi une poudre amorphe d'une belle couleur rouge, qui contient à peu près la moitié de son poids d'iode; sa formule est P^4I; si le phosphore est en excès dans la dissolution et si l'insolation est prolongée, on trouve un léger excès de phosphore attribuable à la formation directe du phosphore rouge sous l'influence de la lumière solaire.

L'action de l'eau sur ce sous-iodure est lente et limitée, et ce corps fume à l'air beaucoup moins que les autres iodures de phosphore; l'acide azotique très faible l'attaque vivement avec mise en liberté d'iode, avec l'acide azotique ordinaire il y a inflammation; les solutions alcalines le dissolvent facilement avec dégagement d'hydrogène phosphoré; à froid, les solutions alcalines faibles et les carbonates alcalins le transforment en une poudre d'un brun noir; enfin, le sous-iodure P^4I est dissous par les solutions d'iode et transformé en biiodure; cette réaction le différencie nettement du phosphore rouge.

J'ai essayé de préparer ce corps en chauffant en tubes scellés la solution sulfocarbonique de ses éléments; j'ai bien obtenu une poudre rouge, mais même à 100° le produit contient plus de phosphore que le corps obtenu à froid; on peut d'ailleurs obtenir ces produits plus riches en phosphore, en répétant l'expérience de Brodie sur l'action directe, et ils prennent aussi naissance quand on chauffe

P^4I, soit dans un gaz inerte, soit en tubes scellés avec du sulfure de carbone.

Dans tous les cas, l'excès de phosphore augmente quand la température s'élève et la coloration se rapproche de celle du phosphore rouge; il semble se former des produits de plus en plus condensés, dans lesquels la proportion d'iode va en diminuant, pour atteindre une limite représentée par du phosphore rouge contenant des traces d'iode.

Le rôle du sous-iodure de phosphore dans l'action catalytique de l'iode qui produit la transformation allotropique du phosphore, paraît assez facile à établir.

A froid, sous l'influence de la lumière, ainsi qu'aux températures voisines de 160° sous l'action de la chaleur seule, la production du biiodure de phosphore PI^2 est immédiatement suivie d'une réduction de ce corps par le phosphore blanc qui le ramène à l'état de sous-iodure, en vertu de la réaction nécessairement exothermique

$$7P \text{ (blanc)} + PI^2 = 2P^4I;$$

mais à 160° et aux températures supérieures, nous venons de voir que P^4I se décompose subissant une série de transformations qui aboutissent en dernière analyse à la production de phosphore rouge, avec mise en liberté du biiodure plus ou moins dissocié, sur lequel peut agir une nouvelle quantité de phosphore blanc; il suffit donc d'admettre que la réaction finale

$$2P^4I = PI^2 + 7P. \text{ (rouge)};$$

est elle aussi exothermique.

Dès lors, aux températures où ces deux réactions sont simultanément possibles, le système ne pourra être en véritable équilibre que lorsque tout le phosphore blanc aura disparu.

Cette conception du rôle catalytique du sous-iodure trouve sa confirmation dans la production, constatée par Brodie, d'une poudre écarlate, avant la transformation allotropique; cette poudre écarlate n'est autre que le sous-iodure P^4I ou l'un des premiers produits de la condensation de ce corps.

Sur une forme du digastrique intermédiaire entre la disposition des Vertébrés inférieurs et celle des Mammifères;

Par M. J. CHAINE.

Chez l'Oryctérope du Cap *(Orycteropus capensis)*, j'ai observé une disposition particulière du digastrique qui constitue un état intermédiaire des plus nets entre les Vertébrés inférieurs et les Mammifères. Dans l'étude du développement phylogénique d'un organe ces formes de passage sont de la plus haute importance, car souvent elles donnent la solution de la question étudiée, ou bien viennent confirmer cette solution, si elle a déjà été fournie. C'est ce dernier cas qui se présente ici.

Depuis déjà longtemps, j'ai émis une hypothèse nouvelle sur l'origine philogénique du digastrique, hypothèse que j'ai exposée dans plusieurs travaux antérieurs à cette note; je n'y reviens donc pas ici, j'ajouterai seulement que ma manière de voir est en contradiction avec l'hypothèse du professeur Gegenbaur sur l'origine de ce muscle, bien que cette dernière soit généralement signalée, sinon peut-être admise, par la majorité des anatomistes.

Mais, comme je l'ai déjà fait remarquer, ni l'anatomie comparée, ni l'étude des anomalies musculaires du digastrique, chez l'Homme ou les Mammifères ne viennent attester l'hypothèse du professeur Gegenbaur; ceci est, du reste, reconnu par certains auteurs qui signalent cette théorie; au contraire, certaines formes spéciales semblent être comme de nouvelles preuves de ma manière de voir, et constituent des états intermédiaires entre le digastrique des Mammifères et les dispositions plus ou moins diverses que présentent les Vertébrés inférieurs.

Parmi ces formes de passage, une des plus caractéristiques, car elle reproduit exactement une disposition existant chez les Tortues, est réalisée chez un Edenté, l'Oryctérope du Cap *(Orycteropus capensis)*. Chez les Chéloniens, en effet, de chaque côté de la région sus-hyoïdienne se rencontre un muscle qui s'étend du tiers postérieur du maxillaire inférieur, où il s'insère par des fibres charnues, à l'extrémité

de la grande corne hyoïdienne où il se fixe; ce muscle n'est autre chose que le faisceau externe qui, chez tous les Reptiles, longe le génio-hyoïdien avec lequel il peut, suivant les espèces, présenter des connexions plus ou moins intimes, et qui provient par clivage longitudinal de la même masse musculaire primitive. De même, chez l'Oryctérope, il existe un faisceau musculaire qui par ses rapports, sa forme, sa manière d'être générale, rappelle en tout point un digastrique; ses insertions postérieures seules sont différentes. Celles-ci, en effet, se font sur la grande corne de l'appareil hyoïdien, près de son extrémité; elles sont très voisines du crâne, car la corne est reliée à ce dernier par un très court ligament. *La disposition de l'Oryctérope du Cap, est donc absolument identique à ce qui existe chez les Chéloniens.*

Sur les muscles de la langue du Fou de Bassan (*Sula bassana,* Briss);

Par M. J. CHAINE.

Chez le Fou de Bassan (*Sula bassana,* Briss) la langue est fort réduite, elle ne consiste qu'en une proéminence rudimentaire située sur le plancher de la bouche, un peu en avant de l'orifice de la trachée artère. Au sein de cette proéminence, se trouve un petit cartilage arqué, à concavité inférieure, qui représente l'entoglosse. Il était intéressant de comparer le développement des muscles(1) de cette langue atrophiée à celui des muscles d'une langue normale.

Les muscles *cérato-glosses* qui s'étendent de la corne de l'appareil hyoïdien à l'entoglosse, présentent un développement à peu près normal. Leurs insertions postérieures se font par l'intermédiaire de fibres charnues sur les faces dorsale et externe de toute la première portion de la corne hyoïdienne. Sur sa face externe, chaque cérato-

(1) Les muscles de la langue des Oiseaux ont, comme d'ailleurs ceux des autres régions du corps, reçu une foule de dénominations; j'ai, pour le moment, choisi celles qui me semblaient le mieux convenir, quitte à rectifier plus tard mon choix lorsque mes recherches sur la langue des Vertébrés seront plus avancées.

glosse donne naissance à un long tendon, très résistant qui se dirige en avant pour l'insertion antérieure.

Les *hyo-glosses droits* sont unis en un seul faisceau très petit, situé sur la ligne médiane. Ils s'insèrent en arrière sur le bord antérieur du corps de l'hyoïde, et, en avant, sur la face inférieure de l'entoglosse.

Les *hyo-glosses transverses* font défaut.

Par contre, les muscles *génio-glosses* qui font défaut chez la plupart des Oiseaux sont ici très développés. Ils sont longs, forts, et unis sur toute leur longueur. Ils s'insèrent sur la face inférieure de l'entoglosse.

Sur la digestion des sarcolytes dans les sphères de granules des Muscidés;

Par M. Ch. PÉREZ.

Dans son volumineux travail sur les métamorphoses des Insectes, A. Berlese, tout en reconnaissant l'englobement irrécusable chez les Mouches, de fragments musculaires par les leucocytes, a cependant soutenu l'opinion que les sarcolytes ne subiraient aucune élaboration digestive à l'intérieur de ces phagocytes. Leur dissolution serait purement humorale, et le rôle des globules du sang se réduirait à transporter les sarcolytes déjà digérés, depuis leur lieu d'origine jusque dans les organes nouveaux, où leur matériel nutritif serait utilisé dans la prolifération des jeunes cellules imaginales.

En appliquant avec des précautions particulières le procédé de teinture dit de l'*hématoxyline au fer,* j'ai pu me convaincre au contraire que la transformation des sarcolytes est effective et postérieure à leur englobement par les phagocytes. Après une différenciation poussée assez loin et teinture du fond à l'éosine, le myoplasme encore inaltéré se montre coloré d'un rose sale, tirant un peu sur le lie de vin. Telle est aussi exactement la teinte des sarcolytes venant d'être englobés, de forme encore irrégulière, et où s'accuse encore nettement la structure fibrillaire. Les sarcolytes ingérés depuis plus longtemps sont plus arrondis et ont perdu leur structure fibrillaire, pour prendre un aspect homogène et continu; en même temps ils ont acquis cette propriété nouvelle de conserver électivement la laque de fer, et de se

montrer encore colorés en un noir d'encre tirant sur le bleu, à une étape de la différenciation où bien des noyaux sont déjà décolorés.

Ces modifications concomitantes doivent bien vraisemblablement être interprétées comme les signes visibles de la peptonisation du myoplasme par la cytase des globules sanguins; la réaction du rouge neutre montre que la digestion intracellulaire se fait dans un milieu d'une acidité presque nulle, comme c'est d'ailleurs le cas pour d'autres résorptions par les macrophages. En tout cas, si l'interprétation de ces faits était encore sujette à des incertitudes que j'espère lever, les faits eux-mêmes sont patents, et l'on ne saurait mettre en doute une transformation des sarcolytes consécutive à leur englobement.

Le procédé de teinture indiqué plus haut donne des préparations particulièrement démonstratives pour les stades de début de l'histolyse musculaire. Les premières particules englobées par les phagocytes, toutes de très petite taille, et par cela même rapidement élaborées, conservent électivement la laque de fer et sèment le protoplasme des phagocytes d'une multitude de ponctuations noires; on réalise ainsi une sorte d'imprégnation élective des phagocytes, qui décèle leurs moindres pseudopodes insinués dans le myoplasme, et montre avec la plus grande netteté leur rôle actif dans la dissociation de la substance striée.

Au fur et à mesure que l'histolyse progresse, des sarcolytes de plus en plus volumineux sont englobés par des phagocytes déjà bourrés d'inclusions moindres, déjà plus ou moins digérées. Par rapprochement avec les phénomènes connus des résorptions cellulaires expérimentales, on peut se demander si l'histolyse musculaire des Mouches ne serait pas accompagnée de la production dans l'organisme nymphal d'une sensibilisatrice spécifique, favorisant la digestion du myoplasme par la cytase des globules sanguins.

Séance du 2 juin 1904.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

M. Desbrousses, ingénieur des Manufactures de l'État, présenté par MM. Carmignac-Descombes et Devaux, est élu membre titulaire de la Société.

Sur le muscle du Branchellion ;

Par MM. Ch. PÉREZ et GENDRE.

M. Ch. Pérez présente un court exposé de la question qui fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Séance du 16 juin 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Conformément aux conclusions du rapport de MM. Cousin et Féraud, et après avis favorable de la Commission des Finances, la Société décide l'impression du Mémoire de M. Barbarin qui a pour titre :

Calculs abrégés des Sinus et Cosinus circulaires et hyperboliques.

Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux ;

Par MM. M. VÈZES et M. MOULINE.

I. — L'essence de térébenthine et l'alcool absolu sont miscibles en toute proportion, et l'on peut refroidir très fortement leur mélange sans qu'il cesse d'être homogène. Il n'en est pas de même avec l'alcool aqueux : l'alcool à 98 degrés centésimaux, par exemple, se mêle aussi à l'essence en toutes proportions en donnant un mélange homogène, si l'on opère à la température ordinaire; mais, si l'on refroidit ce mélange, on le voit se diviser en deux couches distinctes, à une température variable avec la pression sous laquelle on opère [1] et avec le

[1] Dans tout ce qui va suivre, nous supposerons la pression constamment égale à la pression atmosphérique : l'influence des variations de pression sur le phénomène qui nous occupe est d'ailleurs négligeable tant que l'on s'écarte peu de cette pression normale.

rapport des poids des deux liquides mélangés. Sous la pression atmosphérique normale, cette température, où le mélange devient hétérogène, est de — 32° environ pour un mélange à poids égaux d'alcool à 98° et d'essence; elle s'élève à — 19° environ pour un mélange de 1 partie d'alcool à 98° et de 3 parties d'essence; elle s'abaisse à — 63° environ pour un mélange de 2 parties d'alcool à 98° et de 1 partie d'essence.

A chaque composition du mélange « alcool à 98° — essence » correspond ainsi une température à laquelle il cesse d'être homogène, et au-dessous de laquelle il reste séparé en deux couches: une couche supérieure, formée principalement d'alcool aqueux, mais contenant vraisemblablement aussi de l'essence, et dans laquelle, d'ailleurs, le rapport de l'eau à l'alcool n'est pas forcément égal à celui qui correspond à l'alcool à 98°; et une couche inférieure, formée principalement d'essence, mais pouvant contenir aussi de l'alcool et même de l'eau. Nous appellerons cette température, la ***température de séparation*** relative au mélange considéré, et nous définirons la composition de ce mélange par le poids z d'alcool aqueux contenu dans l'unité de poids du mélange. Portant en abscisses les températures de séparation T, en ordonnées les compositions z des mélanges correspondants, nous aurons, pour chaque concentration de l'alcool aqueux employé (définie, soit volumétriquement par le degré centésimal, c'est-à-dire le volume v d'alcool absolu contenu, à 15° centigrades, dans 100 volumes d'alcool aqueux; soit plutôt pondéralement, par le poids y d'alcool absolu contenu dans l'unité de poids d'alcool aqueux (1), une courbe que nous appellerons ***courbe de séparation*** des mélanges d'essence et d'alcool de titre y. Enfin l'ensemble des courbes obtenues en faisant varier le titre de l'alcool fournira, dans l'espace défini par les trois axes rectangulaires OT, Oy, Oz, une surface qui

(1) Le passage de l'une à l'autre de ces deux expressions du titre alcoolique exige la connaissance des densités D de l'alcool absolu (à 15°, par rapport à l'eau à 15°) et D_v de l'alcool aqueux de titre volumétrique v (à 15°, par rapport à l'eau à 15°) : l'une et l'autre sont fournies par les Tables de Gay-Lussac, sous la forme précise que leur a donnée le Bureau des Poids et Mesures, et qui est seule légale en France (décret du 27 décembre 1884). On a :

$$y = \frac{v.D}{100\,D_v}$$

sera la *Surface de séparation* des mélanges ternaires « essence-alcool-eau » (1).

Nous avons déterminé, par la méthode déjà employée dans des recherches analogues par W. Alexejew (*Ann. de Wiedemann*, t. XXVIII, p. 305; 1886) et V. Rothmund (*Zeit. physik. Chem.*, t. XXVI, p. 433; 1898), une série de sections de cette surface par des plans parallèles à TOz, c'est-à-dire une série de courbes de séparation relatives chacune à un alcool aqueux de titre donné ($y = C^{te}$). La description du mode opératoire employé et le détail des résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure : nous nous bornerons ici à indiquer, par deux exemples, l'allure générale de ces courbes, et à montrer quelles conclusions s'en dégagent.

II. — Citons, dans ce but, les résultats obtenus avec l'alcool à 98° centésimaux et l'alcool à 95° centésimaux :

ALCOOL à $v = 98,0$. $y = 0,968$	
Poids d'alcool à 98° dans l'unité de poids du mélange	Température de séparation
$z = 0,027$	$T = -35,6$
0,048	$-23,0$
0,095	$-20,9$
0,132	$-18,1$
0,160	$-17,8$
0,244	$-18,8$
0,329	$-20,9$
0,426	$-26,1$
0,482	$-30,0$
0,580	$-45,3$
0,719	$-79,2$

ALCOOL à $v = 95,0$. $y = 0,924$	
Poids d'alcool à 95° dans l'unité de poids du mélange	Température de séparation
$z = 0,024$	$T = +20,7$
0,034	$+42,2$
0,072	$+53,0$
0,10	$+53,1$
0,203	$+44,0$
0,306	$+37,2$
0,439	$+31,9$
0,483	$+29,6$
0,528	$+23,9$
0,614	$+16,3$
0,766	$-15,5$
0,811	$-24,0$
0,871	$-63,0$

Ces deux exemples suffisent à montrer que, comme la plupart des

(1) Cette surface correspond à la *Surface dinérique* envisagée, dans un cas analogue mais avec une définition différente des variables employées, par J.-F. Snell (*Journ. of physical Chemistry*, t. II, p. 457; 1898).

systèmes binaires déjà étudiés au même point de vue, les mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux donnent des courbes de séparation qui tournent leur convexité vers la région des températures élevées, et se rapprochent, aux basses températures, des lignes terminales $z = 0$ (essence pure) et $z = 1$ (alcool aqueux pur).

Nous voyons en outre que, plus l'alcool employé est aqueux (plus son titre est bas), plus la courbe qui lui correspond se rapproche des températures élevées ; inversement, les mélanges d'essence et d'alcool absolu ne donnant aucune séparation, même à très basse température, nous pouvons en conclure que la courbe analogue relative aux mélanges binaires d'essence et d'alcool absolu (courbe qui est la section de la surface de séparation par le plan $y = 1$) est tout entière rejetée très loin, dans la région des basses températures.

Enfin il résulte des nombres qui précèdent que, contrairement à ce qui a été observé par Alexejew et Rothmund pour la plupart des systèmes binaires étudiés par eux, ces courbes sont loin d'être symétriques : elles sont, dans leur ensemble, beaucoup plus voisines de la ligne terminale $z = 0$ (essence pure) que de la ligne terminale $z = 1$ (alcool aqueux pur). La température maxima de séparation (température où la courbe présente une tangente perpendiculaire à l'axe OT) correspond, pour l'une ($y = 0{,}968$) à une composition d'environ $z = 0{,}160$, et pour l'autre ($y = 0{,}924$) à une composition d'environ $z = 0{,}090$. Ce caractère est général, et s'étend aux autres courbes correspondant à des alcools aqueux de titre différent : il paraît d'autant plus marqué que le titre de l'alcool est plus bas. On peut en conclure que, à une température donnée, l'addition d'une faible quantité d'alcool aqueux à beaucoup d'essence suffit pour fournir un mélange hétérogène, tandis que l'on pourra dissoudre dans l'alcool aqueux de grandes quantités d'essence sans en troubler l'homogénéité. Par exemple, à la température de + 40°, l'addition à l'essence de 3 p. 100 d'alcool à 95° ($z = 0{,}029$) suffit pour que le mélange se trouble et se sépare en deux couches ; tandis que, à la même température, l'alcool à 95° peut dissoudre jusqu'à trois fois son poids, c'est-à-dire 300 p. 100 d'essence ($z = 0{,}250$) sans cesser d'être homogène [1]. En langage

[1] Ceci constitue une expérience de cours facile à montrer, même à un nombreux auditoire, pourvu que l'on ait soin de colorer l'alcool par une trace de réactif insoluble dans l'essence, p. ex., le bleu lumière. L'expérience peut être réalisée aussi à la

courant, on dira que l'alcool aqueux est très peu soluble dans l'essence tandis que l'essence est très soluble dans l'alcool aqueux.

III. — L'allure notablement dissymétrique des courbes de séparation des mélanges d'essence et d'alcool aqueux montre combien il serait dangereux, dans beaucoup de cas, d'appliquer sans une sérieuse étude préalable la méthode d'analyse proposée en 1895 par L. Crismer (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e série, t. XXX, p. 97) sous le nom de méthode des températures critiques de dissolution (1). L'auteur désigne par ce nom et par le symbole abrégé T. C. D. ce que nous appelons la température maxima de séparation des mélanges du liquide étudié et d'un dissolvant approprié (2) : et il admet que cette température maxima reste constante quand on fait varier dans un large intervalle la concentration du mélange ; autrement dit, que la courbe de séparation peut être, sur une grande portion de son parcours, et notamment au voisinage de son milieu ($z = 0,500$), confondue avec sa tangente, celle-ci étant perpendiculaire à l'axe OT. Cette hypothèse se trouve réalisée dans le cas de quelques-uns des mélanges binaires étudiés par Alexejew et par Rothmund, ainsi que dans celui des mélanges plus complexes étudiés par L. Crismer (*loc. cit.,* p. 107) en vue de fixer les limites d'erreur de sa méthode (beurre et alcool aqueux, margarine et alcool aqueux, huile de colza et alcool aqueux) ; mais elle peut aussi être très éloignée de la réalité : le cas des mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool aqueux en fournit un exemple frappant. La courbe relative à l'alcool à 98° ne peut, à un cinquième de degré près, être confondue avec sa tangente normale à OT ($T = -17°,8$) que dans

température ordinaire, mais la différence des deux cas est alors moins marquée : à $+20°$, p. ex., les limites de séparation sont $z = 0,024$ (environ 2 p. 100 d'alcool à 95° dans l'essence) et $z = 0,580$ (environ 72 p. 100 d'essence dans l'alcool à 95°).

(1) Valenta (*Dinglers Polyt. Journ.,* t. 252, p. 296) avait déjà indiqué, dès 1884, comme un bon moyen pour la reconnaissance des huiles grasses et l'étude de leurs falsifications, la mesure de la température de séparation de leur mélange avec l'acide acétique glacial.

(2) La dénomination de « température critique de dissolution » n'est correcte et ne peut être conservée que dans le cas des mélanges binaires ; pour ces mélanges en effet, la température maxima de séparation est une température critique au sens propre du mot. Il n'en est plus de même dans le cas des mélanges ternaires : voir à ce sujet P. Duhem, *Traité de mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique,* t. IV, p. 176, et aussi F. A. H. Schreinemakers, *Arch. néerl. des Sc. exactes et naturelles,* 2e série, t. III, pp. 52 et 76 (1900).

l'intervalle de $z = 0,140$ à $z = 0,180$; pour celle relative à l'alcool à 95°, la tangente $T = + 53°,2$ ne se confond avec la courbe que de $z = 0,070$ à $z = 0,110$. Il est évident que la température de séparation ne peut plus, dans le cas de pareils mélanges, être envisagée comme une constante physique pratiquement indépendante de la concentration ; sa mesure n'a de sens que dans le cas de mélanges de concentration connue, et par là disparaît le principal avantage de la méthode de L. Crismer, qui est d'opérer « sans pesée ni mesure de volumes » (*loc. cit.*, p. 124; voir aussi p. 101).

Dans une publication postérieure (*Bull. de l'Assoc. belge des Chim.*, t. XVI, p. 88; 1902), L. Crismer a d'ailleurs reconnu lui même l'exagération de ses premières conclusions, en recommandant comme « indispensable » la fixation préalable des limites de ce qu'il appelle « la région critique », c'est-à-dire « l'échelle des concentrations variables correspondant à une T. C. D. constante. »

Tout récemment enfin (*Bull. de l'Assoc. belge des Chim.*, t. XVIII, p. 18 ; 1904), le même auteur a présenté sa méthode comme applicable « sans pesée ni mesure *exacte* de volumes » à la mesure du degré d'hydratation de l'alcool, en employant comme dissolvant un pétrole d'origine américaine avec lequel la région critique est « exceptionnellement limitée » : la proportion (volumétrique) de l'alcool dans le mélange « alcool-pétrole » n'y varie, en effet, que de $30/57 = 0,526$ à $30/61,8 = 0,485$, soit une variation de 0,041, à peu près égale à celles que nous avons observées pour les mélanges « essence-alcool aqueux ». Mais il n'est pas certain que l'emplacement de cette région, déterminé au moyen d'alcool anhydre, reste le même avec de l'alcool de plus en plus hydraté : on vient de voir que, pour les mélanges d'alcool aqueux et d'essence, la région dont il s'agit se déplace de 0,070 quand on passe de l'alcool à 98° à l'alcool à 95°. Il reste donc à établir, pour justifier cette dernière application de la méthode de L. Crismer, que le rapport dans lequel il faut mélanger le pétrole et l'alcool aqueux, pour ne pas sortir de la « région critique », est indépendant du degré d'hydratation de l'alcool.

IV.— La connaissance des courbes de séparation relatives à de l'alcool aqueux à divers titres, c'est-à-dire des sections par divers plans parallèles à TOZ de la surface de séparation des mélanges ternaires essence-alcool-eau, permet de déterminer les sections de la même

surface par des plans parallèles à YOZ, c'est-à-dire les isothermes de cette surface. Dans le plan YOZ ou dans tout plan parallèle, chaque point représente un mélange essence-alcool-eau de composition déterminée, son abscisse y donnant le titre pondéral de l'alcool aqueux au moyen duquel il est constitué, son ordonnée z donnant la proportion de cet alcool aqueux dans le mélange total. Cela étant, l'isotherme $T = + 20°$, par exemple, sera une ligne séparant les uns des autres les mélanges qui, à cette température, sont homogènes (ce sont ceux qui contiennent peu d'eau, et par suite sont voisins de la ligne terminale $y = 1$), et ceux qui, à la même température, sont hétérogènes (ce sont ceux qui contiennent beaucoup d'eau, et par suite sont du côté de la ligne terminale $y = 0$).

Nous avons construit, entre les valeurs $y = 0{,}900$ et $y = 0{,}970$ du titre alcoolique, les isothermes relatives aux températures de $-20°$, $0°$, $+20°$ et $+40°$. Voici les données permettant de reconstituer ces courbes :

TITRE DE L'ALCOOL AQUEUX		PROPORTION D'ALCOOL AQUEUX DANS LE MÉLANGE			
Volumétrique	Pondéral	Isotherme − 20°	Isotherme 0°	Isotherme + 20°	Isotherme + 40°
v = 93,4	y = 0,903	z = Valeurs	z = Valeurs	z = 0,015	z = 0,033
95,0	0,925	très	très	0,023	0,034
95,7	0,934	faibles	faibles	0,024	0,037
96,1	0,941	»	»	0,041	»
96,5	0,946	0,003	0,006	»	»
97,3	0,958	0,004	presque tangente en z = 0,084	»	»
98,0	0,968	0,090	»	»	»
....	.....	.....	.....	.....	.....
98,0	0,968	0,302	presque tangente	»	»
97,3	0,958	0,534	en z = 0,084	»	»
96,5	0,946	0,650	0,508	»	»
96,1	0,941	0,667	0,538	0,170	»
95,7	0,934	0,726	0,619	0,352	0,070
95,0	0,925	0,794	0,708	0,582	0,250
93,4	0,903	0,840	0,790	0,710	0,570

Comme il était à prévoir d'après la forme dissymétrique des courbes de séparation, ces isothermes sont aussi très notablement dissymétriques : elles sont, dans leur ensemble, beaucoup plus voisines de la

ligne terminale $z = 0$ (essence pure) que de la ligne terminale $z = 1$ (alcool aqueux pur).

On voit que ces courbes isothermiques fournissent directement la solution du problème suivant, dont l'importance est capitale au point de vue de l'emploi, pour l'éclairage domestique, de l'alcool carburé par l'essence de térébenthine : Obtiendra-t-on un liquide homogène, si, à une température donnée, on mélange dans un rapport donné de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux de titre donné?

Action de l'aluminium sur un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de vanadium;

Par M. Em. VIGOUROUX.

L'auteur a préparé un certain nombre d'alliages de fer et de vanadium en réduisant par voie aluminothermique des mélanges de ces oxydes. Ces alliages sont peu connus. Les travaux se rapprochant le plus de cette question sont dus à *Witz* et *Osmond* (1) qui, en 1882, publient un mémoire « sur le rôle du vanadium dans la métallurgie du fer » ; à *H. Moissan* (2) qui, en 1896, fait paraître un travail « sur la fonte et le carbure de vanadium ». Enfin, *Matignon* et *Mounet* (3) ont préparé un alliage de fer et de vanadium.

En faisant varier les poids des substances réagissantes, nous avons formé quatre produits différents.

1er Alliage. — Formé avec :

Oxyde de fer rouge.	300 grammes.
Oxyde de vanadium.	60 —
Aluminium en poudre.	105 —

(1) Witz et Osmond. Rôle du vanadium dans la métallurgie du fer (*Bulletin Société Chimique*, t. XXXVIII, p. 49, année 1882).

(2) H. Moissan (*Bulletin Société Chimique*, t. XV, p. 1281, année 1896).

(3) Matignon et Mounet. Chaleur spécifique et masse atomique du vanadium (*Comptes rendus*, p. 542, année 1902).

L'oxyde de vanadium provient du vanadate d'ammoniaque calciné à l'abri de l'air, puis réduit dans l'hydrogène.

La réaction a lieu sans projections, bien que très vive; la masse fondue est très fluide; pendant le refroidissement, il apparaît un champignon au-dessus de la scorie. Le poids total du culot est de 110 grammes.

L'acide chlorhydrique étendu attaque ce corps en donnant une solution ne renfermant que du fer et un résidu floconneux noir très riche en vanadium. La proportion de ce dernier métal est d'environ 1,15 p. 100 dans le culot. L'acide azotique étendu dissout l'alliage sans trace de résidu.

2e Alliage. — Préparé avec :

Oxyde de fer rouge.	250 grammes.
Oxyde de vanadium.	150 —
Aluminium en poudre fine. . . .	125 —

Bonne réaction; masse bien fluide; poids du culot bien fondu et homogène : 210 grammes. L'alliage est lourd, massif; après une dizaine de coups de marteau, il s'est fendu en deux et a présenté une cassure cristalline, blanc d'argent, très brillante; sa teneur en vanadium est d'environ 17 p. 100.

L'acide chlorhydrique étendu le dissout presque complètement en ne laissant qu'un résidu très faible. L'acide acétique étendu produit une action analogue. L'acide azotique le dissout complètement. Bref, l'acide chlorhydrique étendu laisse un résidu noir très léger paraissant formé d'un oxyde de vanadium inférieur, comme dans l'alliage n° 1, mais la plus grande partie du vanadium passe en solution dans la liqueur d'attaque.

3e Alliage. — Obtenu avec :

Oxyde de fer.	200 grammes.
Oxyde de vanadium.	200 —
Aluminium fin.	123 —

Réaction lente, mais très chaude, culot bien fondu, pesant 200 grammes; très cassant, grenu, se mettant en poussière sous le

marteau. L'acide azotique, même étendu, l'attaque complètement. L'acide chlorhydrique chaud le dissout lentement; il laisse un faible résidu, mélange d'une matière noire amorphe (qui serait vraisemblablement l'oxyde inférieur de vanadium trouvé précédemment) et de lames cristallines formées d'un alliage d'aluminium et de vanadium.

4e Alliage. — On a pris :

Oxyde de fer rouge.	300	grammes.
Oxyde de vanadium.	60	—
Acide vanadique.	20	—
Aluminium très fin.	100	—

La réaction est très chaude, très tranquille, mais un peu lente; poids du culot : 170 grammes.

Alliage très dur, ne se cassant que difficilement sous le marteau; texture grenue, lamellaire; teneur : 60 p. 100 de vanadium. Comme les précédents, cet alliage s'attaque dans l'acide chlorhydrique, mais il le faut plus concentré. Comme les deux premiers, il abandonne un très léger résidu floconneux noir (oxyde vanadeux), et la majeure partie du vanadium passe dans la liqueur.

Principe de l'analyse. — Attaquer par l'acide azotique jusqu'à dissolution complète; évaporer. Peroxyder le résidu par les alcalins en fusion dans un creuset de platine; reprendre par l'eau de façon à dissoudre les sels alcalins formés; filtrer. On a, sur le filtre, un résidu d'oxyde de fer et, à travers le filtre, il est passé une liqueur de vanadate alcalin que l'on traite par l'azotate mercureux, ce qui précipite le vanadium à l'état de vanadate mercureux, que l'on calcine après lavages.

Sur l'application de la méthode d'intégration de Laplace au développement en fractions continues de la fonction exponentielle;

Par M. H. PADÉ.

Le dénominateur de la réduite (μ, ν) de la fonction exponentielle satisfait à une équation linéaire du second ordre. M. Padé indique

comment l'intégration de cette équation par une intégrale définie permet d'obtenir simplement tous les résultats déjà connus relatifs aux développements en fractions continues de la fonction e^x.

La même méthode s'applique d'ailleurs à des fonctions plus générales.

Séance du 30 juin 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

M. Richard dépose un Mémoire qui a pour titre :

Contribution à l'étude des dérivés halogénés des acétones de la série grasse.

M. Richard demande l'impression de ce Mémoire, qui est renvoyé à l'examen de MM. Gayon et Vèzes.

Séance du 7 juillet 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Sur une Microsporidie nouvelle parasite des crabes du Bassin d'Arcachon;

Par M. Ch. PÉREZ.

Les Crabes *(Carcinus mænas,* Pennant) du Bassin d'Arcachon sont actuellement infectés, avec une assez grande fréquence, par une Microsporidie qui envahit tout leur système musculaire, à l'exception du cœur qui est toujours indemne.

Lorsque le parasite est arrivé au terme de son évolution, la chair des crabes se fait remarquer par sa couleur d'un blanc opaque porcelané, en même temps que par sa consistance spéciale, par une sorte de sécheresse élastique et une certaine résistance à la dissociation. Ces caractères sont dus à la disparition presque complète des fibres musculaires et à l'envahissement massif du tissu par l'amas des pansporoblastes. Ceux-ci sont tous d'une seule sorte, et à l'intérieur d'une enveloppe sphérique de 10 μ de diamètre, ils contiennent 8 spores

ovoïdes de 5 μ sur 4 μ. Ces spores ont la structure classique des spores de Glugéidées; la constance de leur nombre, 8 dans chaque pansporoblaste, caractérise le parasite comme appartenant au genre *Thelohania* et j'appellerai l'espèce *Th. mænadis*.

L'examen d'un très grand nombre de crabes m'a permis d'établir à peu près complètement le cycle évolutif de cette espèce, et d'étendre ainsi d'une manière appréciable nos connaissances sur ce groupe de Sporozoaires dont les représentants ont jusqu'ici présenté aux investigations des naturalistes les difficultés accumulées d'une taille minuscule, d'une colorabilité pénible, d'une transmission impraticable par voie d'infection expérimentale.

J'ai pu observer en particulier la multiplication par mérontes qui produit l'envahissement septicémique de toute la musculature du crabe. Lorsqu'on examine les muscles de certains crabes, en arrachant par exemple l'article terminal d'un appendice, on voit s'échapper par la blessure un liquide louche opalescent, émulsion de corps parasitaires nus, d'environ 10 μ de diamètre, incolores, et contenant quelques granulations sphériques réfringentes, qui disparaissent sans laisser de traces après traitement par les réactifs. Cette émulsion se prête avec une facilité toute particulière à l'étude par le procédé des frottis; et ces préparations colorées montrent tous les stades d'une division très active par un processus nucléaire intermédiaire entre la division directe et la mitose. La chromatine est organisée en un peloton lâche, ou en chromosomes plus ou moins nettement individualisés, au nombre de 8; mais il n'y a pas trace de figures achromatiques. Dans le cas le plus simple il y a bipartition égale, et aux deux extrémités d'un corps protoplasmique étiré en biscuit, on voit deux groupes étoilés de chromosomes, rappelant une très belle figue de diaster, à part l'absence de fuseau.

Mais souvent la prolifération des noyaux s'accélère et plusieurs divisions successives s'achèvent sans qu'il y ait séparation des territoires protoplasmiques; et il se constitue ainsi des corps à nombre variable de noyaux (3, 4, 5, ..., 8) dont le contour est légèrement lobé.

Après ces divisions schizogoniques répétées, les noyaux passent à l'état de repos et leur appareil chromatique change alors complètement d'aspect; la chromatine se résout en une multitude de très fins granules rapprochés, et distribués d'une manière homogène dans toute l'étendue du noyau.

C'est alors que commence la sporogonie. Ces éléments à noyau granuleux sont les jeunes pansporoblastes; ils s'entourent d'une membrane kystique, puis donnent chacun naissance à 8 spores; la division nucléaire paraît avoir lieu par division multiple, et s'accompagne de l'élimination d'une partie de la chromatine.

Pour terminer l'histoire de ce cycle évolutif, il reste à connaître les stades les plus jeunes de l'infection. Il est bien vraisemblable que l'infection des crabes neufs a lieu par voie intestinale; et il est permis de penser que les tentatives expérimentales seront aidées par la conservation facile des Crabes vivants en captivité, et par le cannibalisme qui est une des habitudes favorites de ces animaux.

Il y a lieu d'insister sur quelques particularités de l'évolution du parasite; elle paraît être très lente, et simultanée pour tous les individus parasitaires, dans toute l'étendue du corps d'un même crabe. Pendant la période de septicémie, tous les parasites ont leurs noyaux en division; malgré l'absence de figures achromatiques, l'aspect de la chromatine ne peut laisser aucun doute à cet égard; les divisions se succèdent sans stade de repos. Puis la schizogonie s'arrête et le stade de repos chromatique s'établit pour tous les parasites d'un même crabe qui deviennent les jeunes pansporoblastes. Il y a donc, à un moment donné, dans tout l'organisme du crabe, certaines conditions réalisées, qui déterminent une épidémie de sporulation; celle-ci n'apparaît nullement comme un stade évolutif se présentant après un nombre déterminé de schizogonies successives. Ces faits ne sont pas pour nous surprendre; on en connaît d'autres exemples chez les sporozoaires [Périodicité et synchronisme dans le cycle évolutif des Hématozoaires du Paludisme, Sporogonie succédant à la multiplication schizogonique chez les Coccidies].

Malgré l'infection massive, il est fort remarquable que les Crabes atteints ne paraissent pas manifester une diminution sensible de leur vigueur ni de leur agilité; ils ne succombent pas plus rapidement que les crabes sains, même dans des conditions particulièrement défectueuses de captivité.

Le parasite ne provoque pas seul la castration parasitaire; mais l'infection par la microsporidie peut se superposer à l'infestation par un parasite castrant, Sacculine ou Portunion. Il n'y a en effet aucune raison pour que la présence de ces Crustacés parasites rende le Crabe qui les héberge réfractaire à la *Thelohania;* mais il ne semble pas non

plus que ce parasitisme antérieur augmente la réceptivité du Crabe vis-à-vis de la microsporidie.

Je signalerai toutefois que certains Crabes, infectés uniquement par la *Thelohania,* étaient porteurs, sur leur carapace, d'organismes étrangers : Ulves, Balanes, tubes d'Hermelles ou de Serpules, Anomies, etc.; et un examen minutieux m'a montré que la présence de ces organismes ne pouvait être imputée à un retard dans la mue, causé par une Sacculine ou un Entoniscien qui eût disparu. Il faut donc conclure, et cela n'est point difficile à admettre, que la Microsporidie suffit à entraver la nutrition normale du Crabe et à supprimer ainsi directement la mue qui est le signe de la croissance.

Sur l'ovogénèse du Branchellion;

Par MM. Ch. PÉREZ et E. GENDRE

Le Branchellion se présente, à bien des égards, comme un type très spécialisé d'Hirudinée, et le processus de différenciation de ses ovules mérite en particulier d'être signalé.

Dans la portion germinale de l'ovaire, il s'individualise des groupes de deux cellules, dont l'une est intérieure à l'autre. Pendant toute l'ovogénèse, la cellule externe restera unique et se bornera à croître, à se distendre comme une bulle, et à constituer finalement une sorte de coque à double contour, présentant quelque part un noyau, et à l'intérieur de laquelle se fait l'ovogénèse proprement dite.

C'est la cellule interne qui seule se multiplie et donne naissance à un complexe de cellules, parmi lesquelles une seule devient un ovule. Une première phase du processus consiste en une multiplication cellulaire, qui a lieu par mitoses simultanées, et rappelle par là tout à fait une segmentation holoblastique régulière. Le résultat est aussi le même que celui d'une pareille segmentation; c'est une morula sphérique tout à fait régulière.

Ensuite, intervient la phase de différenciation. Parmi les cellules, toutes indentiques de la morula, l'une se place au centre de toutes les autres, qui l'enveloppent d'une assise régulière. Cette cellule centrale augmente rapidement de taille, et ce fait, joint à l'aspect de son noyau, pourrait la faire interpréter comme le futur ovule. Cette interprétation

serait erronée; la cellule centrale n'est pas autre chose qu'une sorte de cytophore destiné à avorter, et c'est l'une des cellules, toutes semblables, de l'assise superficielle qui, dans une troisième phase, va commencer à grandir plus que toutes ses voisines, rattraper et dépasser la cellule centrale, et devenir enfin l'ovule mûr volumineux, dont tout le reste n'est plus qu'une annexe nutritive peu à peu résorbée.

Ces phénomènes très remarquables rappellent, par certains points, ceux que l'on connaît dans l'ovogénèse de la Bonellie; mais l'existence d'une cellule folliculaire unique, enfermant, comme dans une coque, le complexe ovulaire, est tout à fait spécial au Branchellion.

La fécondation ainsi que le début de l'évolution des embryons a lieu dans la cavité de l'ovaire. Le détail de ces faits sera examiné dans une communication ultérieure.

Sur une disposition spéciale des muscles de la langue des Pics;

Par M. J. CHAINE.

Dans une précédente communication faite à la Société de Biologie (1), j'ai émis l'opinion que les muscles hyo-glosse droit et cérato-glosse paraissaient avoir une origine commune et dériver par clivage longitudinal d'une masse primitive commune. J'ai également montré que ce clivage pouvait être plus ou moins complet et que les faisceaux qui en résultent pouvaient présenter des dispositions particulières en rapport avec leur mode de développement. J'ai divisé ces différentes dispositions en quatre groupes distincts :

1° Le clivage de la masse musculaire est complet et les muscles qui en résultent présentent leurs insertions et leurs rapports normaux; 2° le clivage a lieu, mais est incomplet, il y a union plus ou moins intime entre les deux muscles; 3° le clivage a lieu, mais les insertions sont anormales; 4° le clivage n'a pas lieu, l'hyo-glosse semble ne pas exister (2).

(1) J. Chaine, *Nouvelles recherches sur la musculature de la langue des Oiseaux.* (*Comptes rendus de la Société de Biologie*, t. LVII, p. 110, 9 juillet 1904).

(2) Il ne faut pas confondre ce dernier cas avec celui où l'on a pu noter une disparition des muscles par suite de diverses circonstances.

Cette note a pour but d'ajouter quelques observations nouvelles au troisième cas. J'avais déjà signalé le Harle huppé (*Mergus serrator*, Lin.), et la Foulque macroule (*Fulica atra*, Lin.) où les deux muscles hyo-glosse droit et cérato-glosse étaient complètement distincts l'un de l'autre sur toute leur longueur, mais où l'hyo-glosse droit présentait des insertions anormales. Ce muscle, en effet, qui, chez ces espèces, est excessivement réduit, prend ses insertions antérieures et *postérieures* sur l'entoglosse. Dans les dispositions nouvelles que je veux signaler ici, le clivage de la masse primitive est bien complet et les deux muscles hyo-glosse droit et cérato-glosse sont bien encore entièrement distincts; mais, tandis que chez le Harle huppé et la Foulque macroule l'hyo-glosse droit prend ses deux insertions sur l'entoglosse, ici, ce muscle se fixe en avant sur l'entoglosse et en arrière sur la corne de l'hyoïde, c'est-à-dire qu'il possède les insertions et l'aspect d'un cérato-glosse normal. Il semble donc que de chaque côté, il existe alors deux cérato-glosses parfaitement développés. J'ai observé cette disposition spéciale chez trois espèces différentes : le Pic épeiche (*Picus major*, L.), le Pic épeichette (*Picus minor*, L.) et le Gécine vert (*Gecinus viridis*, L.).

Étude anatomique d'un pied anormal;

Par MM. J. CHAINE et Ch. GINESTE.

Dans une récente note (1), nous avons décrit les caractères extérieurs d'un pied antérieur gauche d'un porc présentant une monstruosité mélomélienne. Nous avons montré que, dans ce membre double, les deux portions sont distinctes seulement à partir de l'articulation métacarpienne, tandis que de sa racine à l'articulation l'organe est simple.

Cette anomalie nous a paru particulièrement intéressante en ce sens que le membre accessoire offre des dimensions à peu près identiques à celles du membre normal, qu'il n'est pas enkylosé, et comme ce dernier servait à la locomotion de l'individu. Toutefois, les deux doigts médians seuls sont développés.

(1) Ch. Gineste et J. Chaine, Note sur un monstre mélomélien (*Procès-verbaux Soc. Linn. de Bordeaux*, mai 1904).

L'étude qui va suivre portera essentiellement sur les parties molles, muscles et artères.

MUSCLES EXTENSEURS. — Les muscles du membre normal ont leur disposition ordinaire, sauf le *muscle extenseur oblique du métacarpe* qui fait défaut. Ceci pourrait s'expliquer par ce fait que le membre surajouté occupe exactement la place du muscle en question.

Le membre accessoire présente des extenseurs bien développés, mais dont l'aspect est loin d'être semblable à ceux d'un membre normal.

Du côté interne du membre existe un muscle prenant son insertion supérieure sur l'avant-bras comme un extenseur normal, et qui, à sa base, donne naissance à deux tendons s'insérant sur chacun des doigts.

Du côté externe se trouve une disposition bien spéciale : le *muscle extenseur propre du grand doigt interne* du pied sain fournit un tendon qui se dirige vers le doigt externe du pied accessoire et s'y fixe après avoir formé une sorte d'expansion aponévrotique qui vient s'attacher vers la partie supérieure du métacarpe.

MUSCLES FLÉCHISSEURS. — Chacun des doigts du pied surnuméraire possède un fléchisseur très développé et charnu sur presque toute sa longueur. Chacun de ses muscles vient s'insérer sur l'extrémité supérieure du doigt.

Cette description montre bien que les mouvements du pied surajouté, tant dans le sens de la flexion que dans celui de l'extension étaient, chez l'individu, parfaitement caractérisés. Le membre n'était donc pas inerte comme cela se voit dans la plupart des cas de mélomélie.

La nutrition du membre supplémentaire s'effectuait de la façon suivante : l'artère cubitale au niveau du métacarpe se divise en deux branches très divergentes, sensiblement d'égales dimensions, fournissant les collatérales digitales de chacun des membres.

M. Carmignac-Descombes fait don à la bibliothèque de la Société d'un fascicule dont il est l'auteur, et qui a pour titre : « Étude sur l'aménagement des montagnes dans la chaîne des Pyrénées. »

Séance du 21 juillet 1904.

Conformément aux conclusions du rapport de MM. Gayon et Vèzes, et après avis favorable de la Commission des finances, la Société décide l'impression du Mémoire de M. Richard, qui a pour titre :

Contribution à l'étude des dérivés halogénés des acétones de la série grasse.

Sur la stabilité de l'équilibre en thermodynamique et les recherches de J. W. Gibbs au sujet de ce problème;

Par M. P. DUHEM.

Il est banal aujourd'hui de vanter l'importance des travaux thermodynamiques de J. Willard Gibbs; il l'est également de déplorer la forme sous laquelle le grand géomètre a dissimulé plutôt que publié ses découvertes. Non seulement il a poussé à l'extrême la concision de ses raisonnements, non seulement il s'est presque toujours dispensé de traduire en langage ordinaire les résultats que contenaient ses formules, mais encore ces formules mêmes ont été mises sous des aspects insolites, impénétrables au lecteur non initié.

Aussi bon nombre des plus précieuses trouvailles de Gibbs ont-elles dû être retrouvées par d'autres physiciens qui plagiaient, sans s'en douter, l'illustre géomètre. Il est aujourd'hui intéressant de dresser l'inventaire exact des découvertes faites en premier lieu par le grand physicien américain.

En plusieurs publications insérées au *Journal of physical Chemistry*, M. Paul Saurel, avec une grande sagacité et une grande exactitude, s'est appliqué à l'analyse de certains travaux de Gibbs; il s'est efforcé de montrer toute la richesse de leur contenu et de revendiquer pour son génial compatriote la priorité de bon nombre de propositions.

Cette œuvre, toutefois, doit être conduite avec précaution, si l'on veut la mener à bien. La pensée de Gibbs est, parfois, si peu explicite qu'il est malaisé de la saisir exactement; on est souvent exposé à

omettre une partie de ce qu'elle contient; quelquefois aussi, on serait tenté de lui attribuer plus qu'elle ne renferme réellement.

Il me semble que M. Paul Saurel a quelque peu cédé à cette tentation dans une récente étude (1) sur la stabilité de l'équilibre en Thermodynamique. Le nom de Gibbs est le seul, ou à peu près, qui soit prononcé en cette étude. On en conclurait volontiers que la théorie de la stabilité de l'équilibre en Thermodynamique a été formulée tout entière par le grand géomètre américain. Je n'hésite pas à déclarer que ce jugement me semblerait gravement entaché d'erreur.

J'ai assez hautement proclamé la beauté et la fécondité de l'œuvre de Gibbs, alors que bien peu de physiciens la connaissaient en Europe, alors qu'elle était vivement attaquée par ceux-là mêmes qui s'en font aujourd'hui les hérauts, pour qu'il me soit permis de marquer les bornes de cette œuvre et de réclamer les territoires que j'ai conquis au delà de ces limites.

La proposition fondamentale de Gibbs est énoncée par M. Paul Saure (2) sous la forme suivante :

Soit U l'énergie interne d'une phase homogène, exprimée au moyen des variables suivantes :

L'entropie S du système,

Son volume v,

Les masses $m_1, m_2, \ldots, m_n$ des composants indépendants qui constituent la phase :

$$U = f(S, v, m_1, m_2, \ldots, m_n). \tag{1}$$

« Pour que l'équilibre de la phase homogène soit stable, il est nécessaire et suffisant que la quantité

$$\begin{aligned} P = {} & \frac{\partial^2 f}{\partial S^2}\left(\delta S\right)^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial S \partial v}\delta S \delta v + \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\left(\delta v\right)^2 \\ & + 2\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial^2 f}{\partial S \partial m_i}\delta S \delta m_i + 2\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial m_i}\delta v \delta m_i \\ & + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial^2 f}{\partial m_i \partial m_i}\delta m_i \delta m_j \end{aligned} \tag{2}$$

soit positive pour toutes valeurs de δS, δv et des δm. »

(1) Paul Saurel, *On the Stability of the Equilibrium of a homogeneous Phase* (*Journal of physical Chemistry*, vol. VIII, p. 325; 1904).

(2) Paul Saurel, *loc. cit.*, pp. 325-326.

Gibbs n'a point énoncé cette condition d'une manière aussi explicite; mais, comme le remarque fort exactement M. Paul Saurel, les propositions qu'il formule équivalent, en somme, à celle-là.

Cette proposition est-elle un théorème démontré? Gibbs a développé quelques considérations qui ont évidemment pour objet de la prouver(1). Mais il ne nous paraît pas possible de regarder ces considérations comme composant une démonstration concluante; cette manière de voir est, sans doute, celle de M. Paul Saurel, car il donne (2) la proposition précédente non comme un théorème, mais comme une *hypothèse (assumption)*.

Or, le principal point sur lequel nous voulions insister est le suivant : *Telle qu'elle est énoncée, la proposition fondamentale de Gibbs n'a aucun sens.*

Pour comprendre cette affirmation, il faut se souvenir, en premier lieu, que le problème de la stabilité de l'équilibre n'est point une simple question de Statique, mais, essentiellement, une question de Dynamique. Un système étant primitivement en équilibre, on l'écarte arbitrairement de cette position d'équilibre, on imprime arbitrairement des vitesses initiales à celles des variables qui le définissent et pour lesquelles l'inertie n'est pas nulle, et on le laisse se mouvoir sous l'influence des actions extérieures que l'on s'est données. Peut-on limiter supérieurement l'écart initial et les vitesses initiales de telle manière que l'écart et les vitesses ne dépassent à aucun moment des limites assignées d'avance? Si oui, l'équilibre considéré est un état d'équilibre stable.

Lorsque le système étudié est un de ceux qu'étudie la classique Mécanique rationnelle, la question ainsi formulée peut être abordée sans autre renseignement; on peut, sans qu'il soit nécessaire de restreindre le problème pour lui donner un sens, chercher quelles sont les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'équilibre du système soit stable. En effet, *la Mécanique rationnelle est en possession de moyens propres à mettre complètement en équations le mouvement des systèmes qu'elle étudie.*

Il n'en est plus de même en Thermodynamique. *La Thermodynamique ne possède pas de moyens qui suffisent à mettre complètement en*

(1) J. Willard Gibbs, *Équilibre des systèmes chimiques*, trad. par Henry Le Chatelier, p. 75.

(2) Paul Saurel, *loc. cit.*, p. 326.

équations le mouvement des systèmes qu'elle étudie; le nombre des variables nécessaires pour fixer à chaque instant l'état du système surpasse le nombre des équations fournies par la Thermodynamique; l'excès du premier nombre sur le second est égal au nombre des températures distinctes que peuvent présenter les diverses parties du système.

La mise en équations d'un système ne saurait donc être faite, en général, lorsqu'on use des seuls principes fournis par la thermodynamique; il faut, de toute nécessité, faire appel à d'autres principes, à ceux qui constituent, par exemple, la théorie de la conductibilité de la chaleur; de ces principes, il faut tirer autant de *relations supplémentaires* qu'il y a, dans le système, de températures distinctes.

Cette obligation de former des relations supplémentaires s'est imposée aux physiciens aussitôt qu'ils ont voulu étudier le mouvement de systèmes proprement thermodynamiques, le mouvement des fluides compressibles par exemple; la correction apportée par Laplace à la théorie de la propagation du son que Newton avait donnée consistait essentiellement en un changement de relation supplémentaire.

Toutefois, nous ne croyons pas que cette nécessité d'adjoindre aux équations de la Thermodynamique une relation supplémentaire ait jamais été proclamée comme un principe général avant l'époque où nous l'avons formulée(1). En particulier, Gibbs, qui a traité seulement de l'équilibre et point du mouvement, n'a rien écrit que je sache où il fût question de la relation supplémentaire.

Ce que nous venons de dire entraîne immédiatement la conséquence que voici : *On ne peut, logiquement, rechercher si l'équilibre d'un système est stable ou instable tant que l'on n'a pas fixé les hypothèses qui fourniront les relations supplémentaires. L'énoncé des conditions nécessaires et suffisantes pour la stabilité doit être précédé de l'énoncé de ces hypothèses.*

Il pourrait fort bien arriver, en effet, que l'équilibre d'un système, stable moyennant que l'on emploie certaines relations supplémentaires, devînt instable par la substitution d'autres relations à celles-là.

Or rien, dans les considérations dont Gibbs a entouré l'énoncé de la condition de stabilité d'une phase homogène, ne fixe les hypothèses

(1) P. Duhem, *Hydrodynamique, élasticité, acoustique*, t. I, p. 18 et p. 99; t. II, p. 45; 1890-91. *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3e Partie, Chap. II, n° 2 (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 225; 1894).

dont dériveront les conditions supplémentaires ; rien même n'indique que Gibbs ait seulement soupçonné la nécessité d'un tel renseignement. C'est ce qui nous a permis de dire qu'à ce degré de généralité et d'indétermination, la condition formulée par lui n'avait aucun sens.

La recherche des conditions qui sont nécessaires et suffisantes pour que l'équilibre d'un système demeure stable, *dans des conditions où la forme des relations supplémentaires est fixée,* demeurait donc entière après les publications de Gibbs. Examinons rapidement jusqu'où cette recherche a pu être menée. Occupons-nous d'abord du problème pour lequel les résultats les plus complets ont pu être obtenus, du problème qui a pour but de fixer des *conditions suffisantes.*

En Mécanique, une démonstration de Lagrange, mise sous forme entièrement rigoureuse par Lejeune-Dirichlet, fournit une telle condition : *Un système soumis à des forces qui dérivent d'un potentiel est assurément en équilibre stable dans un état où ce potentiel a une valeur minimum.* Il est tout naturel de chercher si l'on peut étendre aux systèmes thermodynamiques la proposition de Lagrange et la démonstration de Lejeune-Dirichlet.

Tout d'abord, il est clair que la possibilité de cette généralisation sera subordonnée à cette condition restrictive : *Les actions extérieures auxquelles le système est soumis dérivent d'un potentiel.*

En particulier, *s'il s'agit des systèmes,* étudiés par Gibbs, *où les actions extérieures se réduisent à une pression normale et uniforme, la méthode de Lagrange et de Lejeune-Dirichlet ne pourra être étendue à moins que l'on ne maintienne constant soit le volume, soit la pression.*

Nous ne pouvons donc espérer obtenir, par la méthode connue de tous les mécaniciens, des conditions qui suffisent à assurer l'équilibre d'un système thermodynamique que dans ces deux cas éminemment restreints :

1° Le système est soumis à une pression invariable ;

2° Le système garde un volume invariable.

Il ne paraît pas que Gibbs ait songé à limiter par de telles restrictions la portée de son énoncé.

Mais il y a plus ; la démonstration donnée en Mécanique rationnelle par Lagrange et Lejeune-Dirichlet repose essentiellement sur l'existence de l'intégrale des forces vives pour les systèmes étudiés ; si l'on veut étendre une telle démonstration aux systèmes thermodynamiques, on est naturellement amené à se poser la question suivante :

De quelle forme doivent être les conditions supplémentaires pour que les équations du mouvement d'un système thermodynamique admettent une intégrale analogue à l'intégrale des forces vives?

A cette question, on peut faire une réponse très nette (1) :

Il faut ou bien que les relations supplémentaires maintiennent à chacune des parties du système une température invariable,

Ou bien qu'en vertu de ces relations, l'entropie de chacune des parties du système soit fonction de la seule température de cette partie.

La première condition a un sens concret aisé à préciser ; elle signifie que *le système conduit parfaitement la chaleur.* Cette condition n'est jamais réalisée d'une manière rigoureuse; elle est d'autant plus près d'être vérifiée que le système est formé de corps conduisant mieux la chaleur.

Il est beaucoup plus difficile de trouver un sens concret à la seconde condition, prise sous sa forme générale; elle ne se laisse guère interpréter que dans un cas particulier, celui où l'*entropie de chacune des parties du système demeure constante; ce cas est celui où il n'y a aucune transmission de chaleur par conductibilité et où le système ne renferme point de résistances passives.*

Le cas des *modifications isothermiques* et le cas des *modifications isentropiques* sont les deux seuls cas où l'on puisse attribuer un sens physique aux conditions imposées au système et où le mouvement de ce dernier admette une intégrale des forces vives.

Si l'on considère donc les systèmes thermodynamiques soumis à des actions extérieures qui dérivent d'un potentiel, il existera deux circonstances intéressantes où l'on pourra user de la démonstration de Lejeune-Dirichlet pour déterminer les conditions qui assurent la stabilité de l'équilibre : le cas où toutes les modifications doivent être accomplies à température constante et le cas où elles doivent être accomplies à entropie constante.

Quelles sont les conclusions de cette démonstration?

Soient : Ω, le potentiel des actions extérieures,

U, l'énergie interne,

S, l'entropie,

$\mathcal{F} = U - TS$ le potentiel interne.

(1) P. Duhem, *Sur l'équation des forces vives en Thermodynamique et les relations de la Thermodynamique avec la Mécanique classique* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* 23 décembre 1897). *L'intégrale des forces vives en Thermodynamique* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées,* 5e série, t. IV, p. 5 ; 1898).

Pour qu'un système dont toutes les modifications sont isothermiques demeure en équilibre stable dans un certain état, il suffit que la somme ($\mathfrak{F} + \Omega$) *soit minimum dans cet état* (1).

Pour qu'un système dont toutes les modifications sont isentropiques demeure en équilibre stable dans un certain état, il suffit que la somme (U + Ω) *soit minimum dans cet état* (2).

En particulier, s'il s'agit d'un système soumis simplement à une pression normale et uniforme — Gibbs étudie toujours un tel système, — nous pouvons distinguer quatre cas essentiels où sont connues les conditions qui suffisent à assurer la stabilité de l'équilibre. Ces quatre cas sont les suivants :

1° *Équilibre isothermique sous volume constant. Pour la stabilité de l'équilibre, il suffit que le potentiel interne* $\mathfrak{F}$ *soit minimum.*

2° *Équilibre isothermique sous pression constante p. Pour la stabilité de l'équilibre, il suffit que le potentiel sous pression constante* ($\mathfrak{F} + pv$) *soit minimum.*

3° *Équilibre isentropique sous volume constant. Pour la stabilité de l'équilibre, il suffit que l'énergie interne* U *soit minimum.*

4° *Equilibre isentropique sous pression constante. Pour la stabilité de l'équilibre, il suffit que la somme* (U + pv) *soit minimum.*

Ces résultats vont maintenant nous permettre d'attribuer une signification précise à la règle de Gibbs. Prise dans toute sa généralité et telle que son auteur l'a énoncée, cette règle, nous l'avons dit, n'a aucun sens. Mais si on y introduit les conditions particulières qui définissent l'un des quatre cas précédents, elle se transforme en la condition qui suffit, pour ce cas, à assurer la stabilité de l'équilibre. *La règle de Gibbs est donc une sorte de matrice où se trouvent condensées les règles particulières qui assurent la stabilité d'un système placé en l'un quelconque des quatre cas remarquables caractérisés plus haut.*

Il est bien certain que Gibbs n'a point entendu attribuer à la règle qu'il a énoncée cette signification purement symbolique.

L'énoncé donné par Gibbs appelle encore quelques observations.

(1) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3e Partie, *Les équations générales de la Thermodynamique*, Chapitre IV, n° 2 (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 263 ; 1894).

(2) P. Duhem, *Ibid.*, Chapitre IV, n° 5 (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 271 ; 1894).

M. Paul Saurel énonce que la forme P, définie par l'égalité (2), est une forme définie positive; Gibbs déclare seulement qu'elle est positive ou nulle. Cette affirmation peut être précisée de la sorte : *La forme* P *est nulle lorsqu'aux conditions*

$$\delta S = 0, \qquad \delta v = 0$$

ou bien encore

$$\delta T = 0, \qquad \delta p = 0,$$

on joint les conditions

$$\frac{\delta m_1}{m_1} = \frac{dm_2}{m_2} = \ldots = \frac{\delta m_n}{m_n}.$$

Hors ces cas, elle est positive.

Gibbs ne se contente pas d'affirmer que la condition énoncée par lui est *suffisante* pour la stabilité de l'équilibre; il affirme encore qu'elle est *nécessaire*. Cette affirmation exige quelques commentaires.

Prise au pied de la lettre et dans son entière généralité, nous savons déjà qu'elle n'a point de sens; mais ne pourrait-on en donner une interprétation dictée par ce qui précède? Ne pourrait-on imaginer que la condition de Gibbs constitue une matrice d'où il est possible d'extraire, en chacun de nos quatre cas particuliers, la condition qui doit être remplie pour que l'équilibre soit stable?

Il s'en faut de beaucoup que l'on puisse donner à cette question une réponse péremptoire.

Dans le problème analogue que l'on traite en Mécanique classique, la considération de la variation seconde du potentiel conduit à l'étude d'une forme quadratique; M. Liapounoff et M. Hadamard ont, comme l'on sait, établi la proposition suivante : Si la forme quadratique en question est susceptible de prendre des valeurs négatives, l'équilibre du système est sûrement instable.

L'extension à l'équilibre thermodynamique des méthodes imaginées par M. Liapounoff et par M. Hadamard présente de grandes difficultés, même si l'on se borne à considérer les cas où nous connaissons les conditions qui assurent la stabilité de l'équilibre. Outre les actions

d'inertie, il est indispensable de tenir compte des actions de viscosité; il est alors impossible de reproduire purement et simplement les raisonnements des deux géomètres que nous avons cités.

Bornons-nous toujours aux cas que définissent les conditions suivantes :

1° *Les actions extérieures dépendent d'un potentiel;*

2° *Les modifications du système sont toutes isothermiques ou toutes isentropiques.*

Nous pouvons alors démontrer[1] la proposition suivante :

La stabilité de l'équilibre serait assurée par le minimum d'une certaine fonction; la variation seconde de cette fonction définit une certaine forme quadratique; si cette forme quadratique est une forme définie négative, l'équilibre est sûrement instable.

Pour retrouver une simplicité semblable à celle de M. Liapounoff et M. Hadamard, il faut *supposer nulles les actions d'inertie et conserver seulement les actions de viscosité;* dans ce cas, qui se trouve réalisé, exactement ou approximativement, en un bon nombre de problèmes de Mécanique chimique, on peut montrer que l'*équilibre serait instable pour peu que la forme quadratique considérée pût prendre une valeur négative.*

Ces divers théorèmes font entrevoir la probabilité de la proposition suivante :

Considérons la forme quadratique P *définie par Gibbs et particularisons-la au moyen des conditions qui caractérisent un des quatre cas remarquables considérés ci-dessus; si la forme ainsi particularisée était susceptible de prendre une valeur négative, l'équilibre serait assurément instable dans les conditions susdites.*

Mais cette proposition n'est encore démontrée que d'une manière très partielle et Gibbs, en tout cas, n'a rien donné dans ses œuvres qui en préparât l'énoncé ni la démonstration.

Revenons aux conditions qui suffisent à assurer la stabilité de l'équilibre dans certains cas particuliers.

La condition de stabilité isothermique entraîne[2] la condition de

[1] P. Duhem, *Stabilité et viscosité* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 6e série, t. III, p. 122; 1893).

[2] P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie, *Les équations générales de la Thermodynamique*, chap. IV, n° 5 (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 274; 1894).

stabilité isentropique, pourvu que l'on admette l'exactitude de la proposition suivante :

La capacité calorifique d'un système défini par des variables normales est essentiellement positive.

Cette proposition, admise implicitement par tous les auteurs qui se sont occupés de Thermodynamique, a été explicitement formulée par Helmholtz, qui paraît l'avoir considérée comme une conséquence du principe de Carnot; nous avons proposé de la regarder, sous le nom de *postulat de Helmholtz*, comme une hypothèse distincte.

Le postulat de Helmholtz permet encore d'établir une autre conséquence fort importante; énoncée par Robin(1), qui n'en a point donné de démonstration convaincante, cette proposition a été établie par M. E. Jouguet(2); toutefois, la déduction de ce dernier physicien donne encore prise à une légère critique que la note suivante aura pour objet de dissiper. La conséquence dont il s'agit peut s'énoncer ainsi :

Supposons vérifiée la condition qui assure la stabilité de l'équilibre isothermique; le système demeure encore en équilibre stable si la surface qui le limite se compose exclusivement de portions imperméables à la chaleur et de portions maintenues à une température uniforme et constante.

Nous ne prolongerons pas davantage cette analyse; ce que nous avons dit suffit à prouver que l'on se tromperait gravement si l'on prétendait trouver dans l'œuvre de Gibbs les principes qui régissent l'étude thermodynamique de la stabilité. La gloire de Gibbs est assez pure et assez éclatante pour que nous évitions d'attribuer à ce grand physicien la solution d'un problème qu'il a à peine abordé.

Sur la stabilité de l'équilibre au sein d'une enveloppe imperméable à la chaleur;

Par M. P. DUHEM.

I. — Nous avons démontré autrefois (3) les Théorèmes suivants :

Lorsque les actions extérieures qui sollicitent un système dérivent

(1) G. Robin, *Œuvres scientifiqnes; Thermodynamique générale*, p. 145. Paris, 1901.

(2) E. Jouguet, *Sur la stabilité de l'équilibre* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 23 juillet 1903.)

(3) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3e Partie : *Les*

d'un potentiel, lorsque en outre la température du système est maintenue uniforme et invariable, le système est assurément en équilibre stable en tout état pour lequel le potentiel thermodynamique total a une valeur minimum parmi toutes celles qu'il peut prendre à la même température.

Cet état est encore stable lorsqu'au lieu de maintenir la température invariable, on maintient constante l'entropie de chacune des parties du système.

Le passage du premier théorème au second suppose l'exactitude de la proposition suivante, que nous avons nommée *Postulat de* HELMHOLTZ :

La capacité calorifique normale du système est positive.

Robin a notablement accru (1) la portée du critérium de stabilité que nous avions établi en énonçant la proposition suivante :

L'équilibre est encore stable si le système est simplement enfermé dans une enceinte qui garde sans cesse la température à laquelle le système était porté au moment de l'équilibre; ou bien encore si le système est entouré d'une enveloppe imperméable à la chaleur.

Malheureusement, les considérations dont Robin a entouré cette proposition ne sauraient être regardées comme une démonstration concluante.

M. E. Jouguet (2) s'est efforcé d'appuyer d'arguments convaincants la proposition de Robin; en sa déduction, une certaine inégalité joue un rôle essentiel; cette inégalité elle-même repose sur un postulat implicite que nous allons mettre en lumière.

Considérons une certaine portion M du système dont la température absolue, supposée uniforme, a pour valeur T à l'instant t. Soit dQ la quantité de chaleur que cette portion M dégage pendant le temps dt. On admet 1° *que l'on peut décomposer la quantité* dQ *en une somme de termes :*

$$dQ = dQ' + dQ'' + dQ''' + \dots,$$

le terme dQ^i *représentant la quantité de chaleur cédée dans le temps*

équations générales de la Thermodynamique, Chapitre IV, n° 2 et n° 5. (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4° série, t. X, p. 263 et 271 ; 1894).

(1) G. ROBIN, *Œuvres scientifiques*, publiées par L. Raffy, *Thermodynamique générale*. Paris, 1901, p. 145.

(2) E. JOUGUET, *Sur la stabilité de l'équilibre* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 23 juillet 1903).

dt par la portion M *du système à la portion* M^i *de température uniforme* T^i;

2° *que le terme* dQ^i *a le signe de la différence* $(T\text{-}T^i)$:

$$(T - T^i)\, dQ^i > 0. \tag{1}$$

Rien de plus vraisemblable, au premier abord, que la seconde partie de ce postulat et que l'inégalité (1) par laquelle elle s'exprime; elle paraît être un cas particulier, et le plus simple possible, du célèbre axiome de Clausius; *D'elle-même, la chaleur passe toujours d'un corps chaud à un corps froid.*

Nous allons voir, cependant, qu'il y aurait un inconvénient grave à admettre l'exactitude générale du postulat exprimé par l'inégalité (1); on serait, en effet, contraint de rejeter une bonne partie de la théorie de la conductibilité de la chaleur, d'abandonner tout ce qui, dans cette théorie, concerne les corps *non isotropes.*

Supposons, en effet, que le système étudié par nous soit un milieu conducteur anisotrope. Soit (x, y, z) un point de ce milieu, point qui fait partie de l'élément de volume $d\varpi$. La surface plane dS sépare l'élément $d\varpi$ de l'élément $d\varpi_i$. La direction de la normale à la surface dS, menée de l'élément $d\varpi$ vers l'élément $d\varpi_i$, est représentée par n; ses cosinus directeurs par α, β, γ.

Posons

$$\left\{\begin{aligned} f_x &= D_1 \frac{\partial T}{\partial x} + E_3 \frac{\partial T}{\partial y} + E_2 \frac{\partial T}{\partial z}, \\ f_y &= E_3 \frac{\partial T}{\partial x} + D_2 \frac{\partial T}{\partial y} + E_1 \frac{\partial T}{\partial z}, \\ f_z &= E_2 \frac{\partial T}{\partial x} + E_1 \frac{\partial T}{\partial y} + D_3 \frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned}\right. \tag{2}$$

D_1, D_2, D_3, E_1, E_2, E_3, étant six quantités qui dépendent de l'état de la matière au point (x, y, z).

La quantité de chaleur dQ_i qui, dans le temps dt et au travers de l'élément dS, passe de l'élément $d\varpi$ à l'élément $d\varpi_i$ a pour expression

$$dQ_i = -(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z)\, dS\, dt. \tag{3}$$

Si le postulat exprimé par l'inégalité (1) était constamment vrai,

dQ_i devrait toujours être de signe contraire à $\frac{\partial T}{\partial n}$, en sorte que l'on aurait constamment

$$(4) \qquad (\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z)\left(\alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \beta \frac{\partial T}{\partial y} + \gamma \frac{\partial T}{\partial z}\right) > 0.$$

Voyons s'il en peut être ainsi.

La condition

$$\alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \beta \frac{\partial T}{\partial y} + \gamma \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

est vérifiée toutes les fois que la ligne, issue du point (x, y, z), dont les cosinus directeurs sont α, β, γ, se trouve dans un certain plan P (plan tangent à la surface isotherme). Ce plan partage l'espace en deux régions P_1, P_2. Si la direction n est orientée du point (x, y, z) vers la région P_1, $\frac{\partial T}{\partial n}$ est positif; $\frac{\partial T}{\partial n}$ est au contraire négatif si n est orienté du point (x, y, z) vers la région P_2.

La condition

$$\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z = 0$$

est vérifiée toutes les fois que la ligne, issue du point (x, y, z), dont les cosinus directeurs sont α, β, γ est tracée dans un certain plan p. Ce plan partage l'espace en deux régions p_1, p_2. Si la direction n est orientée du point (x, y, z) vers la région p_1, on a l'inégalité

$$\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z > 0.$$

Si, au contraire, la direction n est orientée du point (x, y, z) vers la région p_2, on a

$$\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z < 0.$$

En général, les deux plans P, p ne sont pas identiques; ils partagent l'espace en quatre dièdres, construits le long d'une même arête issue du point (x, y, z), dièdres que nous pouvons représenter par les symboles (P_1, p_1), (P_2, p_2), (P_1, p_2), (P_2, p_1).

Si, au voisinage du point (x, y, z), on dispose les deux éléments $d\varpi$, $d\varpi_i$, de telle sorte que la normale n soit orientée soit vers l'intérieur du

dièdre (P_1, p_1), soit vers l'intérieur du dièdre (P_2, p_2), l'inégalité (4) et, partant, l'inégalité (1) seront vérifiées. Au contraire, si l'on dispose les deux éléments $d\varpi$, $d\varpi_1$, de telle sorte que la normale n soit orientée vers l'intérieur du dièdre (P_1, p_2) ou vers l'intérieur du dièdre (P_2, p_1) l'inégalité (4) sera changée de sens et il en sera de même de l'inégalité (1).

Ainsi, au sein d'un milieu anisotrope, le flux de chaleur au travers d'un élément superficiel n'est pas toujours dirigé du côté chaud au côté froid de la surface; *il peut se faire* qu'il s'oriente du côté froid au côté chaud et *que la chaleur passe d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud.*

Dans le cas où le milieu est isotrope, cette conséquence paradoxale ne se peut offrir; dans ce cas, en effet, on a les égalités

$$(5) \qquad \left\{ \begin{array}{l} E_1 = E_2 = E_3 = 0, \\ D_1 = D_2 = D_3 = k, \end{array} \right.$$

k étant le *coefficient de conductibilité* qui est *toujours positif*.

Alors, en effet, les deux plans P et p coïncident et l'on a

$$\left(\alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \beta \frac{\partial T}{\partial y} + \gamma \frac{\partial T}{\partial z}\right)(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z) = k \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)^2,$$

en sorte que l'inégalité (4) est sûrement vérifiée.

Hors ce cas présenté par les corps isotropes, le postulat admis par M. Jouguet peut devenir inexact, et la démonstration qui repose sur ce postulat peut tomber en défaut.

II. — A la démonstration de M. Jouguet, nous en avons substitué une autre[1]. Celle-ci ne fait point appel au postulat invoqué par M. Jouguet, mais aux équations qui régissent les échanges de chaleur par conductibilité au sein des corps solides. Seulement, comme nous l'avons développée seulement pour des corps isotropes, elle ne nous fournit point de conclusions valables pour les corps cristallisés, qui échappent aux déductions de M. E. Jouguet.

[1] P. Duhem, *Sur l'énergie utilisable d'un système dont la surface est maintenue à une température invariable* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 23 juillet 1903).

Notre déduction peut heureusement se généraliser et s'étendre aux corps anisotropes; toutefois, elle suppose une hypothèse; cette hypothèse, admise par tous les géomètres qui ont traité de la conductibilité des corps cristallisés, est la suivante:

La forme quadratique en X, Y, Z

$$D_1 X^2 + D_2 Y^2 + D_3 Z^2 + 2E_1 YZ + 2E_2 ZX + 2E_3 XY \tag{6}$$

est une forme définie positive.

Lorsque le corps est isotrope, la forme (6) se réduit, en vertu des égalités (5), à

$$k(X^2 + Y^2 + Z^2).$$

L'hypothèse précédente est donc l'extension de celle qui consiste à supposer positif le coefficient de conductibilité k de tout corps isotrope.

Il s'agit de transformer l'expression

$$\sum \frac{dQ}{T}$$

où dQ est la quantité de chaleur dégagée dans le temps dt par l'élément de volume $d\varpi$, porté à la température absolue T, et où le signe $\sum$ indique une sommation qui s'étend à tous les éléments de volume du système.

Or, on a, en vertu des égalités (2) et (3),

$$\sum \frac{dQ}{T} = -dt \int \left(\frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z} \right) \frac{1}{T} d\varpi. \tag{7}$$

Si S désigne la surface qui limite le système,

ν la demi-normale à cette surface vers l'intérieur du système,

α, β, γ, les cosinus directeurs de la normale ν,

S_{12} la surface de discontinuité qui sépare deux parties distinctes du système,

n_1, n_2, ses deux demi-normales,

α_1, β_1, γ_1, les cosinus directeurs de la normale n_1,

α_2, β_2, γ_2, les cosinus directeurs de la normale n_2,

nous pourrons, au lieu de l'égalité (7), écrire :

$$(8)\qquad \sum \frac{dQ}{T} = dt\int \frac{1}{T^2}\left(f_x\frac{\partial T}{\partial x} + f_y\frac{\partial T}{\partial y} + f_z\frac{\partial T}{\partial z}\right) d\varpi$$
$$+ dt\int \frac{1}{T}\left(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z\right) dS$$
$$+ dt\int \frac{1}{T}\left(\alpha_1 f_{x1} + \beta_1 f_{y1} + \gamma_1 f_{z1} + \alpha_2 f_{x2} + \beta_2 f_{y2} + \gamma_2 f_{z2}\right) dS_{12}.$$

Mais en chaque point de la surface S_{12}, on a l'égalité

$$\alpha_1 f_{x1} + \beta_1 f_{y1} + \gamma_1 f_{z1} + \alpha_2 f_{x2} + \beta_2 f_{y2} + \gamma_2 f_{z2} = 0.$$

Dès lors, si l'on tient compte des égalités (2), l'égalité (8) devient

$$(9)\qquad \sum \frac{dQ}{T} = dt\int \frac{1}{T^2}\left[D_1\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + D_2\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + D_3\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2 + 2E_1\frac{\partial T}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial z} + 2E_2\frac{\partial T}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial x} + 2E_3\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y}\right] d\varpi$$
$$+ dt\int \frac{1}{T}\left(\alpha f_x + \beta f_y + f_z\right) dS.$$

Cette égalité est générale. Introduisons maintenant nos hypothèses particulières qui sont les suivantes :

La surface S *qui limite le système se compose exclusivement de parties imperméables à la chaleur et de parties portées à la température* T_0, *constante ou variable, mais uniforme.*

En tout point des premières parties, on a

$$\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z = 0.$$

On peut donc écrire

$$\int \frac{1}{T}\left(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z\right) dS = \frac{1}{T_0}\int\left(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z\right) dS.$$

Or, l'on a

$$dt\int\left(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z\right) dS = dQ_0,$$

dQ_0 étant la quantité de chaleur que, dans le temps dt, le système tout entier cède aux corps extérieurs. L'égalité (9) devient donc, moyennant nos hypothèses particulières,

$$(10) \quad \sum \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_0}{T_0} + dt\int\frac{1}{T^2}\left[D_1\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + D_2\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + D_3\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2 + 2E_1\frac{\partial T}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial z} + 2E_2\frac{\partial T}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial x} + 2E_3\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y}\right]d\varpi.$$

De cette égalité, moyennant la supposition faite sur la forme quadratique (6), on tire cette conséquence :

$$(11) \quad \sum \frac{dQ}{T} \geqq \frac{dQ_0}{T_0},$$

le signe d'égalité étant réservé au cas où la température est uniforme dans tout le système ou bien encore au cas où le système est entièrement dénué de conductibilité.

La condition (11) est précisément celle qui joue un rôle essentiel dans la démonstration de M. E. Jouguet ; c'est pour l'établir qu'avait été invoqué le postulat discuté au commencement de cette note ; on voit que cette condition se trouve mise à l'abri de toute objection, pourvu toutefois que tous les échanges de chaleur au sein du système se fassent par conductibilité.

III. — La démonstration précédente repose, nous l'avons dit, sur l'hypothèse que la forme (6) est une forme définie positive ; cette hypothèse, à son tour, peut être intimement liée à une autre supposition qui a des analogies avec le célèbre axiome de Clausius.

A l'intérieur d'un milieu isotrope ou non, traçons une *surface fermée* S *dont tous les points soient portés à la même température* T_0 ; supposons, en outre, que le sens dans lequel varie la température, lorsqu'on traverse la surface S de l'intérieur vers l'extérieur, soit le

même en tous les points de la surface S; *nous admettrons que dans le temps dt, le corps enfermé à l'intérieur de la surface* S *ne peut pas dégager de chaleur si la température croît lorsqu'on passe de l'intérieur de la surface* S *à l'extérieur, et qu'il n'en peut pas absorber dans le cas contraire.*

Il est aisé de démontrer la proposition suivante :

Pour que le postulat précédent soit exact, il faut et il suffit que la forme quadratique (6) *ne puisse jamais prendre de valeur négative.*

Démontrons d'abord que cette condition est *suffisante.*

Soient n la demi-normale à la surface S, orientée vers l'extérieur de cette surface, et α, β, γ, les cosinus directeurs de cette ligne. La quantité de chaleur dQ que le corps enfermé dans la surface S cède, dans le temps dt, à la matière qui l'entoure a pour expression

$$(12)\qquad dQ = -dt\int\left(\alpha f_x + \beta f_y + \gamma f_z\right) dS.$$

Mais la surface S étant une surface isotherme, on a

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial T}{\partial n}, \qquad \frac{\partial T}{\partial y} = \beta \frac{\partial T}{\partial n}, \qquad \frac{\partial T}{\partial z} = \gamma \frac{\partial T}{\partial n}.$$

Les égalités (2) et (12) donnent alors

$$(13)\qquad dQ = -dt\int\Big(D_1\alpha^2 + D_2\beta^2 + D_3\gamma^2 + 2E_1\beta\gamma + 2E_2\gamma\alpha + 2E_3\alpha\beta\Big)\frac{\partial T}{\partial n} dS.$$

D'après l'hypothèse faite, $\frac{\partial T}{\partial n}$ a même signe en tout point de la surface S; on voit alors que si la forme quadratique (6) ne peut jamais prendre de valeur négative, dQ ne peut jamais être de même signe que $\frac{\partial T}{\partial n}$, ce que nous voulions démontrer.

Démontrons maintenant que la condition est *nécessaire.*

Supposons que l'on puisse trouver un état du système, une température T_0 et un système de valeurs α_0, β_0, γ_0, tels que

$$(14)\qquad D_1\alpha_0^2 + D_2\beta_0^2 + D_3\gamma_0^2 + 2E_1\beta_0\gamma_0 + 2E_2\gamma_0\alpha_0 + 2E_3\alpha_0\beta_0 < 0$$

avec

$$(15)\qquad \alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1.$$

Imaginons que cet état et cette température soient réalisés en un certain point M_0 du système et, par ce point, menons un élément superficiel dS_0 dont la normale ait pour cosinus directeurs α_0, β_0, γ_0.

Traçons à l'intérieur du système une surface fermée S dont le plan tangent varie d'une manière continue et dont dS_0 soit un élément superficiel. A tout point de cette surface S, attribuons la température T_0; nous resterons libre de distribuer arbitrairement les températures à l'intérieur et à l'extérieur de cette surface; nous les distribuerons, en tout cas, de telle sorte que $\frac{\partial T}{\partial n}$ ait même signe en tout point de cette surface.

La quantité de chaleur dégagée dans le temps dt par la partie du milieu qu'enferme cette surface est donnée par la formule (13).

En chaque point de la surface S, l'expression

$$D_1\alpha^2 + D_2\beta^2 + D_3\gamma^2 + 2E_1\beta\gamma + 2E_2\gamma\alpha + 2E_3\alpha\beta$$

prend une valeur bien déterminée. Cette valeur est négative au point M_0; elle l'est aussi, par raison de continuité, en tout point d'une aire d'étendue finie entourant le point M_0. On peut donc affirmer que cette expression prend une valeur négative en tout point d'une portion Σ de la surface S, portion qui peut égaler la surface S tout entière. En l'aire $(S - \Sigma)$, cette même expression est négative ou nulle.

Nous pouvons distribuer les températures au voisinage de la surface S de telle sorte que la valeur absolue de $\frac{\partial T}{\partial n}$ soit aussi grande que nous voudrons aux divers points de l'aire Σ et aussi petite que nous voudrons aux divers points de l'aire $(S - \Sigma)$. Nous pourrons donc faire que

$$\int_{\Sigma}\left(D_1\alpha^2 + D_2\beta^2 + D_3\gamma^2 + 2E_1\beta\gamma + 2E_2\gamma\alpha + 2E_3\alpha\beta\right)\frac{\partial T}{\partial n}dS$$

surpasse en valeur absolue

$$\int_{(S-\Sigma)}\left(D_1\alpha^2 + D_2\beta^2 + D_3\gamma^2 + 2E_1\beta\gamma + 2E_2\gamma\alpha + 2E_3\alpha\beta\right)\frac{\partial T}{\partial n}dS.$$

Dès lors, selon l'égalité (13), dQ sera de même signe que $\frac{\partial T}{\partial n}$, contrairement à notre postulat. La proposition énoncée est ainsi établie.

Sur les sels complexes de l'osmium trivalent : Osmionitrites;

Par M. L. WINTREBERT [1].

I. — Dans une communication antérieure (séance du 6 mars 1902), j'ai signalé l'existence de l'osmionitrite de potassium $Os(AzO^2)^5K^2$ et la remarquable propriété que possède ce composé de se transformer, sous l'action énergique de l'acide chlorhydrique, en un sel nitrosé isomorphe du chlororuthénate nitrosé de potassium. Le nouveau nitrite se rattachait à l'osmium trivalent; à ce titre on ne pouvait en rapprocher que des produits assez peu connus, les chloroosmites de potassium et d'ammonium $OsCl^6K^3 + 3H^2O$, $OsCl^5(AzH^4)^2 + \frac{3}{2} H^2O$. Le champ restait donc librement ouvert aux recherches, et même la distinction accusée entre les deux chloroosmites par le nombre différent d'atomes de métal alcalin entrant dans leur composition marquait une tendance de l'osmium trivalent à former des combinaisons assez variées.

Par suite, l'étude de l'osmionitrite de potassium s'annonçait particulièrement intéressante; je voudrais, dans cette note, en exposer les premiers résultats.

II. — C'est par l'action d'un excès d'azotite de potassium sur le chloroosmiate du même métal, à la température de 80° environ, que se prépare l'osmionitrite :

$$OsCl^6K^2 + 7AzO^2K = Os(AzO^2)^5K^2 + 6KCl + AzO^3K + AzO.$$

Il est indispensable d'opérer à l'abri de l'air si l'on veut éviter la formation d'une grande quantité d'osmyloxynitrite $OsO^2(AzO^2)^2K^2$, et même des pertes d'osmium sous forme de peroxyde OsO^4. Le plus simple paraît être de placer les corps réagissants dans un flacon bouché à l'émeri et rempli d'eau aux trois quarts, en ayant soin d'hu-

(1) Séminaire de Philosophie, Sainte-Foy-lès-Lyon (Rhône).

mecter le goulot et d'y introduire simplement le bouchon sans exercer sur lui aucune pression. De la sorte le bioxyde d'azote peut s'échapper au fur et à mesure de sa production en soulevant légèrement le bouchon. Un flacon de 100 centimètres cubes convient parfaitement pour la transformation de 10 grammes de chloroosmiate. L'opération demande alors environ quarante-huit heures de chauffe à l'étuve à bain de sable de Schlœsing; elle n'exige d'autre soin que celui d'assurer la non-adhérence du bouchon au col du flacon.

L'osmionitrite se dépose après refroidissement sous forme de parallélipipèdes aplatis de couleur jaune serin. Très soluble dans l'eau pure, il l'est beaucoup moins dans son eau-mère chargée de sels de potassium, aussi le rendement est-il facilement de 75 0/0; il est également très stable en dissolution, de sorte que l'on peut, sans aucun inconvénient, concentrer l'eau-mère à l'air libre par évaporation à une douce chaleur.

III. — On peut à partir de l'osmionitrite de potassium préparer, soit directement, soit indirectement, bon nombre d'osmionitrites. Voici brièvement la description des plus importants :

Osmionitrite de sodium, $Os(AzO^2)^5Na^2, 2H^2O$. — Ce sel s'obtient très facilement par double décomposition entre l'osmionitrite d'argent et le chlorure de sodium, ou bien entre l'osmionitrite de baryum et le sulfate neutre de sodium. Il se présente, comme le sel de potassium, en parallélipipèdes aplatis, de couleur jaune mais tirant légèrement sur l'orangé. Sa solubilité est un peu plus grande : il se dissout dans deux à trois fois son poids d'eau froide.

Osmionitrite d'ammonium, $Os(AzO^2)^5 (AzH^4)^2, 2H^2O$. — On prépare ce composé en traitant le sel correspondant de baryum par une quantité strictement équivalente de sulfate neutre d'ammonium. L'osmionitrite d'argent ne peut ici servir de point de départ, la totalité de l'argent n'étant pas précipitée par le chlorure d'ammonium. L'osmionitrite d'ammonium se présente en beaux cristaux jaune orangé dont la solubilité rappelle celle du dérivé potassique. Leur stabilité sous l'influence de la chaleur est assez faible. Placés dans un courant d'hydrogène, ils noircissent légèrement dès la température de 130°.

Osmionitrite d'argent, $Os(AzO^2)^5Ag^2, 2H^2O$. — Pour obtenir ce composé, il suffit de mélanger deux solutions chaudes et moyennement concentrées d'osmionitrite de potassium et d'azotate d'argent; le sel se dépose après refroidissement en petits cristaux jaune d'or assez peu solubles. L'osmionitrite d'argent est très utile pour la préparation des autres osmionitrites, mais il est de tous ces composés le seul qui ne soit pas bien stable en dissolution; pour le conserver, à l'état sec, il faut le préserver de la lumière, sinon il noircit assez rapidement et présente des reflets métalliques. Il ne semble pas qu'il se forme de dérivé argento-potassique.

Osmionitrites de baryum, $Os(AzO^2)^5Ba, H^2O$ et $Os(AzO^2)^5Ba, 4H^2O$. — Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de baryum à une solution d'osmionitrite de potassium moyennement concentrée et portée à la température d'environ 50°, il se dépose par refroidissement un osmionitrite de baryum :

$$Os(AzO^2)^5K^2 + BaCl^2 = Os(AzO^2)^5Ba + 2KCl.$$

Les cristaux se forment-ils quand la température est encore assez élevée, entre 25 et 30° par exemple, ce sont des tables jaunes constituant un produit monohydraté; se forment-ils à la température plus basse, entre 15 et 20°, ce sont des aiguilles prismatiques jaune d'ambre, ordinairement disposées en houppes et pouvant atteindre de belles dimensions; ces aiguilles contiennent quatre molécules d'eau de cristallisation. Le point de transition entre les deux hydrates se trouve donc compris entre les limites où varie la température ordinaire; en été c'est généralement le sel monohydraté que l'on recueille, tandis que l'autre apparaît seul en hiver. Leur solubilité est d'ailleurs à peu près la même, un peu inférieure à celle du dérivé potassique. Notons enfin que les aiguilles quadrihydratées sont efflorescentes et se ternissent à la longue en prenant une teinte jaune verdâtre.

Osmionitrite de baryum et chlorure de potassium, $Os(AzO^2)^5Ba, KCl$. — La double décomposition qui donne naissance à l'osmionitrite de baryum a pour effet d'introduire dans l'eau-mère de ce sel une certaine quantité de chlorure de potassium. Si, après avoir recueilli quelques cristaux d'osmionitrite, on concentre cette eau-mère sous

l'influence d'une assez forte chaleur, on constate que le volume du liquide peut être considérablement diminué sans qu'aucune cristallisation soit obtenue par refroidissement. La liqueur primitivement jaune prend une teinte orangée, elle contient un produit soluble qui se dépose, après nouvelle concentration, à l'état de parallélipipèdes aplatis souvent réunis en croix. Le nouveau corps résulte de l'addition d'une molécule de chlorure de potassium à l'osmionitrite normal de baryum. Il dérive comme celui-ci de l'osmium trivalent, mais appartient au type trimétallique représenté jusqu'ici par le seul chloroosmite $OsCl^6K^3$. Le chlorure de potassium paraît avoir ici un rôle analogue à celui qu'il joue dans les chlororhodites $RhCl^6K^3$, $RhCl^5K^2$, se fixant facilement sur le dérivé bipotassique pour donner le dérivé tripotassique et se détachant avec la même facilité de ce dernier pour donner le précédent. Le nouveau sel de baryum et de potassium ne se maintient, en effet, que dans une liqueur contenant du chlorure de potassium; l'eau pure le décompose et redonne l'osmionitrite normal de baryum.

Tout porte à croire que l'eau-mère de ce dernier sel donne encore naissance à d'autres produits que ceux déjà signalés, mais on conçoit que la séparation de ces divers composés exige une longue observation; les résultats en seront indiqués ultérieurement.

Osmionitrite de strontium, $Os(AzO^2)^5Sr, 2H^2O$. — On prépare ce sel par double décomposition entre l'osmionitrite d'argent et le chlorure de strontium. La liqueur orangée obtenue après séparation du chlorure d'argent précipité peut être évaporée jusqu'à consistance sirupeuse sans qu'il se dépose aucun produit solide. On l'abandonne à elle-même et au bout de quelques jours on y trouve un grand nombre de petites houppes cristallines orangé, auxquelles l'analyse conduit à attribuer la formule indiquée.

Osmionitrite de calcium, $Os(AzO^2)^5Ca, 4H^2O$. — Pour obtenir ce composé il suffit dans la préparation précédente de remplacer le chlorure de strontium par celui de calcium. L'osmionitrite de calcium cristallise également au sein d'une eau-mère sirupeuse. Il se présente en longues lamelles jaune orangé.

Ni l'osmionitrite de strontium, ni celui de calcium ne paraissent former avec le chlorure de potassium de composés analogues à celui signalé plus haut pour le baryum.

Osmionitrites métalliques. — L'expérience a montré que le plomb, le zinc, le cuivre, pouvaient donner des osmionitrites analogues à ceux qui viennent d'être décrits, et il est probable que bien d'autres métaux jouissent également de cette propriété. En mélangeant des solutions d'osmionitrite de potassium et d'acétate de plomb, on peut même obtenir, suivant les conditions de température, divers produits d'addition, tels que osmionitrite de plomb et acétate de potassium, rappelant, par conséquent, l'osmionitrite de baryum et chlorure de potassium.

IV. — Je signalerai enfin diverses réactions de l'osmionitrite de potassium, bien que l'étude de ces réactions ne soit pas achevée.

La *potasse* ajoutée à une dissolution de ce sel lui donne, sous l'influence de la chaleur, tout d'abord une coloration brun foncé. Ce fait, bien mieux que la présence d'osmyloxynitrite, explique que l'eau-mère de l'osmionitrite possède une couleur brune alors que la dissolution du sel dans l'eau pure est jaune; en effet, l'azotite de potassium employé dans la réaction contient toujours un peu de potasse libre.

Si la potasse est en excès et si l'on chauffe longuement, il y a précipitation d'une poudre noire très hydratée contenant environ 57 p. 100 d'osmium et sans doute un peu de potassium.

L'*acide chlorhydrique* concentré et bouillant transforme rapidement l'osmionitrite en chloroosmiate nitrosé. Mais ce sel n'est que le dernier terme d'une série de transformations dans lesquelles sans doute le chlore se substitue atome à atome aux groupes AzO^2 de l'osmionitrite. Ainsi, en modérant l'action de l'hydracide j'ai pu recueillir sous forme de tables rectangulaires orangé une petite quantité d'un sel ayant vraisemblablement pour formule :

$$Os(AzO^2)^2Cl^3K^2, H^2O.$$

Le *chlorure d'ammonium* paraît agir comme l'acide chlorhydrique. Pris en excès, il amène également la transformation de l'osmionitrite en chloroosmiate nitrosé et l'on observe un très abondant dégagement d'azote. Mais il peut aussi servir à la formation de composés moins chlorurés. C'est ainsi que j'ai obtenu un osmiodichloronitrite

$$Os(AzO^2)^3Cl^2K^2.$$

Que l'on opère avec l'hydracide ou avec le sel ammoniac, on n'obtient jamais en fait de sel mixte qu'un rendement insignifiant, la presque totalité du métal alcalin se séparant, à l'état de chlorure, du radical osmique, lequel ne passe jamais à l'état solide.

On voit par ce qui précède et l'importance du groupe des osmionitrites et l'intérêt que présente l'étude des dérivés de l'osmium trivalent. Leur stabilité parfaite contraste singulièrement avec les propriétés des sels d'osmium obtenus jusqu'ici, et contribue dans une large mesure à faciliter la tâche du chercheur.

Fusion et cristallisation de la colophane;

Par M. J. LABATUT

I. — Chauffée vers 70°, la colophane se ramollit, ses fragments perdent leurs arêtes, se soudent les uns aux autres et finissent par prendre la forme du vase qui les contient. Si la température s'élève, la fluidité va en augmentant; à 100° la masse est encore tellement épaisse que l'on peut retourner le récipient sans que la colophane s'écoule. Ce n'est qu'à 110 ou 120° qu'elle est nettement liquide.

Inversement, si on refroidit de la colophane fondue, vers 120°, elle commence à perdre de sa fluidité, coule de plus en plus difficilement à mesure que la température s'abaisse et finit par devenir solide au voisinage de 70°.

Entre 120 et 70°, la colophane passe donc d'une manière continue de l'état liquide à l'état solide, sans donner de cristaux ni posséder de point de fusion déterminé.

II. — Il est néanmoins possible d'observer une cristallisation de la colophane, en opérant de la façon suivante : j'ai pris une colophane très claire et je l'ai chauffée pendant longtemps (plusieurs heures) à 110°. La colophane fond, et bientôt on obtient une masse homogène, transparente, qui a pris la forme du vase dans lequel on la chauffe.

Si on maintient la température à 110°, après une heure environ, on

voit une série de petits points blancs prendre naissance dans la masse transparente et grossir de plus en plus. Au microscope, on voit que ce sont de petits cristaux qui augmentent de volume avec le temps, et l'on peut arriver à obtenir ainsi des aiguilles prismatiques d'un demi-centimètre de longueur.

La température étant toujours maintenue constante, en même temps que les cristaux augmentent de volume, les centres de cristallisation se multiplient de plus en plus, et après un temps suffisamment long (plusieurs fois vingt-quatre heures), la colophane transparente du début s'est transformée en une masse opaque de cristaux enchevêtrés.

On peut obtenir un résultat analogue, mais avec des cristaux très petits, d'une façon beaucoup plus rapide; il suffit pour cela, dans une colophane où quelques cristaux ont pris naissance, ou dans laquelle on a introduit quelques cristaux provenant d'une cristallisation antérieure, d'agiter dans tous les sens; après quelques instants, le système se prend en masse.

III. — Prenons une colophane ainsi transformée et portons-la à une température plus élevée, à 120° par exemple, nous verrons une partie des cristaux repasser à l'état liquide; mais quel que soit le temps pendant lequel on maintienne cette température, tous les cristaux ne disparaissent pas; ce n'est qu'en chauffant plus fort, qu'il arrive un moment où la masse est complètement fondue. Cette expérience nous montre que la colophane, légèrement colorée, dont nous sommes parti, n'est pas un corps pur, puisqu'elle ne fond pas à une température fixe.

Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence dans la colophane industrielle d'un peu d'essence de térébenthine, incomplètement éliminée dans la distillation de la gemme. Le distillateur, en effet, arrête l'opération lorsque la quantité d'essence qui coule du serpentin devient négligeable; mais il n'attend pas que l'essence ait complètement fini de couler. Pour montrer que la colophane contient encore de l'essence, il suffit de prendre de la colophane du commerce, de se placer dans les conditions où elle a été préparée, et de continuer la distillation. En opérant ainsi, j'ai constaté que l'on retirait de la colophane un liquide incolore dont le volume allait d'abord en augmentant. Après quatre heures de distillation, le volume d'essence est resté constant. Le poids d'essence ainsi recueilli représente environ les 2 0/0 du poids de la colophane traitée.

En prolongeant de même une distillation industrielle dans une usine landaise, jusqu'au moment où l'essence cesse complètement de couler, j'ai trouvé des résultats tout à fait semblables.

Les phénomènes de cristallisation décrits avec la colophane ordinaire se retrouvent avec la colophane exempte d'essence. Pas plus que la colophane ordinaire, elle ne présente de point de fusion fixe. Même complètement débarrassée d'essence, la colophane n'est donc pas une matière pure, c'est un mélange.

IV. — La cristallisation ne s'opère pas avec la même facilité pour toutes les colophanes : on remarque que plus une colophane est claire, plus la cristallisation est facile, plus la quantité de cristaux est grande. Lorsqu'on prend des colophanes de plus en plus colorées, la quantité des cristaux qui se forment devient de plus en plus petite, et il arrive même qu'au delà d'une certaine coloration, la cristallisation n'est plus possible; même si on introduit un cristal de colophane, la cristallisation n'a plus lieu.

Pour faire cristalliser de la colophane, il sera donc utile d'empêcher la coloration de cette dernière, et, pour cela, il suffira d'éviter le contact de l'oxygène. On chauffera la colophane dans une atmosphère d'azote ou de gaz carbonique, ou, plus simplement, on opérera dans des récipients clos, dans des flacons bouchés à l'émeri ou dans des ballons fermés au chalumeau et que l'on aura, à peu près, complètement remplis de colophane; la très petite quantité d'oxygène que l'on enferme ainsi n'ayant qu'une influence insensible sur la coloration.

V. — Considérons une colophane en partie cristallisée, obtenue par le procédé indiqué plus haut; agitons la masse de façon à être certain que l'état d'équilibre entre la partie solide et la partie liquide soit atteint, et proposons-nous de séparer la partie solide de la partie liquide. On arrive à ce résultat en filtrant le mélange à chaud et sous pression. Dans un filtre en toile résistante, on introduit le mélange de cristaux et de liquide, et on place le tout entre les plateaux d'une presse hydraulique chauffée à la vapeur, semblable aux presses à chaud des stéariniers. Lorsque la température atteint 110°, on fait agir la pompe, et l'on voit bientôt un liquide coloré passer à travers le filtre. Au moment où l'écoulement du liquide s'arrête sous une pression suffisamment forte (30 atmosphères), on décomprime et on trouve dans le

filtre une masse blanche tout à fait semblable à l'acide stéarique, que l'on obtient par un procédé analogue dans les stéarineries.

L'étude de la partie solide et de la partie liquide, ainsi séparées, fera l'objet de communications ultérieures.

Action de l'aluminium sur un mélange d'oxyde de fer et d'argent;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Le fer et l'argent ne paraissent pas susceptibles de s'allier entre eux; c'est ce que tendent à montrer ces quelques premiers essais.

Nous mettons en présence l'argent et le fer, ce dernier à l'état naissant, puis nous soumettons à l'analyse la masse solidifiée et refroidie. L'argent provient de pièces démonétisées que l'on a complètement débarrassées du cuivre qu'elles contiennent; le fer, à l'état naissant, est produit par de l'aluminium en poudre agissant sur l'oxyde ferrique plus ou moins calciné, suivant les cas, et préparé aussi pur que possible.

Les trois substances, en poudre, intimement mélangées et en proportions telles que l'aluminium soit toujours en défaut, sont mises en réaction, au moyen d'une amorce de bioxyde de baryum, dans des creusets à revêtement intérieur de magnésie. Voici les résultats de nos trois premiers essais.

1er Essai. — Effectué avec :

Oxyde rouge de fer	300 gr.
Argent en poudre.	40
Aluminium fin	85

La réaction est très vive, dégage beaucoup de chaleur et s'accompagne de quelques projections. Au cours du refroidissement, il s'échappe, à travers la scorie solidifiée, un mince filet métallique ressemblant à de l'argent. Lorsque la masse est complètement refroidie, on trouve une scorie bien fondue, à la partie supérieure; au-

dessous, on ne perçoit pas de culot bien net, mais infiltrés dans les entes du creuset, de minces feuillets métalliques présentant tous les caractères de l'argent. Il a été possible toutefois de retirer du sein de la scorie et de la brasque de magnésie où ils étaient disséminés, un certain nombre de fragments métalliques spongieux pesant ensemble 20 grammes environ. On les a mis en traitement dans l'acide chlorhydrique ordinaire à 10 p. 100. L'attaque y est vive, à chaud surtout; au bout de quelques jours, elle est terminée. On obtient une liqueur ne contenant que du fer en dissolution et un résidu qui s'aplatit facilement sur le pilon et qui présente l'aspect métallique blanc d'argent. On en prélève une petite quantité, on la projette dans l'acide azotique qui la dissout complètement et l'on a ainsi une solution dans laquelle l'addition d'acide chlorhydrique provoque un abondant précipité blanc de chlorure d'argent. La liqueur résiduelle filtrée, neutralisée par l'ammoniaque en excès, reste parfaitement limpide ; d'où : absence d'aluminium et de fer. Le ferrocyanure même ne colore qu'à peine cette liqueur en bleu. Le métal qui s'est échappé de la scorie et les feuillets formés, par infiltration, dans les fentes de la brasque magnésienne n'ont accusé, à l'analyse, que la présence de l'argent.

De ce premier essai, il semble résulter que le fer et l'argent se sont séparés pendant le refroidissement; que si des fragments d'argent persistent dans le fer, c'est que le refroidissement de ce fer, emprisonné dans la scorie, a été trop brusque pour permettre à l'argent de s'échapper. Il est probable qu'une séparation plus grande des trois produits de réaction sera possible, si l'on réalise une réaction moins brusque, se prolongeant quelques instants et partant susceptible de maintenir le tout, quelque temps, à l'état liquide.

2e Essai. — On a utilisé les proportions suivantes :

Oxyde de fer noir.	300 gr.
Argent en poudre.	40
Aluminium.	80

Cet oxyde noir de fer était le résultat d'une calcination modérée, de l'oxyde rouge, au four Perrot; l'aluminium avait été choisi en grains un peu plus gros et cela de façon à rendre la réaction moins vive.

Cette dernière s'effectue très rapidement encore, avec grand dégage-

ment de chaleur, mais sans entraîner des projections. Après refroidissement, la scorie étant enlevée, on trouve au-dessous un culot bien formé pesant 175 grammes, constitué de deux parties bien différenciées. La partie supérieure, que nous appellerons A, pesant 145 grammes, présente les caractères apparents du fer; la partie inférieure, soit B, pesant 30 grammes, a pris la forme de lames qui se sont formées par infiltration du métal dans les parois du creuset.

Une fraction de A (5 grammes environ), amenée à l'état de limaille, est projetée dans l'acide chlorhydrique étendu qui provoque une action très vive à froid et à chaud. Après épuisement par cet acide, il persiste un résidu très faible (2,5 p. 100 environ). Ce résidu, soumis à l'analyse, décèle la présence de l'argent; si ce dernier renferme parfois du fer, il n'en retient généralement que des traces.

Quant à la partie B, elle est complètement soluble dans l'acide azotique. La liqueur nitrique étendue, puis traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un abondant précipité de chlorure d'argent. Le liquide résiduel filtré, puis traité par l'ammoniaque, ne donne aucun précipité; ce n'est que sous l'action du ferrocyanure que la liqueur accuse des traces de fer. Donc, cette partie B peut être considérée comme constituée par de l'argent pur.

Ce second essai montre qu'après réaction, l'argent s'est séparé du fer, à l'état pur, et que ce dernier, de son côté, n'a retenu que peu d'argent (2,5 p. 100 environ). Il est vraisemblable qu'en provoquant une réaction plus modérée et un refroidissement plus lent, la séparation des deux métaux sera encore plus complète.

3e Essai. — Effectué avec :

Oxyde de fer noir.	300 gr.
Argent en poudre.	50
Aluminium en grains.	80

Dans le but de modérer la réaction, l'oxyde rouge de fer avait été calciné très fortement au four Perrot et l'aluminium utilisé présentait des grains un peu plus volumineux que précédemment.

La réaction est très vive, la fusion complète et la masse apparaît encore très fluide lorsque l'opération est achevée. De suite, on porte le creuset au four Perrot, préalablement chauffé au rouge vif et on le

maintient un quart d'heure à cette température; puis, on éteint le four et l'on y abandonne le creuset au refroidissement lent.

On retire, du creuset froid, deux culots presque complètement séparés : l'un A, immédiatement au-dessous de la scorie, ressemblant au fer; l'autre B, infiltré dans la scorie, présentant les caractères de l'argent.

Le culot A pèse 125 grammes; il est malléable et d'apparence homogène. On en détache 20 grammes, sous forme de limaille, que l'on projette dans l'acide chlorhydrique, L'attaque y est vive, l'acide se charge de beaucoup de fer et, après épuisement, il abandonne un résidu qui représente environ 0,7 p. 100 du poids primitif. Ce résidu se dissout dans l'acide azotique et donne une liqueur qui, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un abondant précipité de chlorure d'argent. Une fraction de cette liqueur, filtrée, puis sursaturée par l'ammoniaque, ne donne pas de précipité, ce qui indique l'absence du fer. Le ferrocyanure en accuse seulement des traces.

Quant à la seconde partie B, dont le poids est de 40 grammes, elle est uniquement constituée par de l'argent pur. En effet, après projection d'une certaine quantité dans l'acide azotique, puis traitement, par l'acide chlorhydrique, de la solution nitrique, cette dernière liqueur filtrée n'accuse pas trace de fer même sous l'action du ferrocyanure. Les résultats sont donc les mêmes que précédemment, avec cette différence que la quantité d'argent, retenue par le fer, n'est que de 0,7 p. 100 au lieu de 2,5 p. 100 et que les grains d'argent disséminés dans le fer sont beaucoup plus fins.

Il résulte de ces premiers essais que : 1° lorsqu'on met en présence du fer et de l'argent en fusion et qu'on abandonne au refroidissement leur mélange, ces deux métaux se séparent en deux lingots : l'un constitué par l'argent tout à fait pur, l'autre formé par du fer ne retenant que peu d'argent; 2° la quantité de ce dernier métal qui imbibe cette sorte d'éponge de fer tend à diminuer avec la lenteur du refroidissement.

Sur les ferments des vins gras ou filants;

Par M. J. LABORDE.

Les ferments qui déterminent dans les vins ou les piquettes la maladie de la graisse sont encore peu connus. Récemment, MM. Mazé

et Paccotet ont isolé de différents vins, filants ou non, des microbes qui, cultivés dans un bouillon de haricots sucré, ont rendu le liquide huileux, mais ils n'ont pas encore obtenu ce résultat dans du vin stérilisé. Quant aux autres propriétés physiologiques de ces microbes, elles ne diffèrent pas beaucoup de celles des ferments de la tourne ou de l'amertume que j'ai montrées, le premier, être analogues à celles du ferment mannitique de MM. Gayon et Dubourg. En étudiant, de mon côté, la maladie de la graisse, j'ai rencontré deux microbes très distincts capables de produire cette maladie.

Le premier, extrait d'un vin blanc gras de la Charente, paraît se ranger dans la catégorie de ceux indiqués ci-dessus, et le second, très différent du précédent, provient d'une piquette rouge filante de 1903.

Ces deux microbes ont été isolés par les procédés connus et cultivés à l'état pur dans un liquide nutritif constitué par un mélange alcoolisé d'eau de levure et de moût de raisin.

Dans ce milieu, le développement des deux microbes est très abondant et le liquide devient tout à fait huileux, surtout avec le microbe n° 2. Transporté de ces cultures dans du vin blanc un peu sucré et stérilisé, ces deux ferments se développent plus ou moins facilement suivant l'acidité du vin. Le microbe n° 1 supporte une acidité de 5 à 6 grammes par litre en acide sulfurique, tandis que le microbe n° 2 ne peut plus se développer si l'acidité atteint 4 grammes par litre.

Ce dernier ferment ensemencé dans un vin rouge dilué avec 1/3 d'eau de levure, et légèrement sucré, la composition du liquide rappelant ainsi celle des piquettes de marc rouge, donne très rapidement à ce liquide une consistance huileuse accentuée, tandis que le microbe n° 1 se développe très mal dans ces conditions et ne rend pas le liquide filant.

En étudiant les propriétés physiologiques des deux organismes vis-à-vis des sucres que l'on trouve dans le vin, le glucose et le lévulose, on constate entre eux d'autres différences très importantes et qui sont les suivantes :

Ferment n° 1. — Avec le glucose, il donne de l'alcool éthylique, de l'acide carbonique, de l'acide lactique et de l'acide acétique, comme produits principaux, et de l'acide succinique et de la glycérine comme produits secondaires. Avec le lévulose, on a de la mannite, de l'acide carbonique, de l'acide lactique et de l'acide acétique, et les

mêmes produits secondaires que ci-dessus. C'est donc un ferment mannitique comme d'autres ferments anaérobies des maladies du vin.

Ferment n° 2. — Avec le glucose comme avec le lévulose, les résultats d'ensemble sont les mêmes. On a, comme produit principal, de l'acide lactique, et, comme produits secondaires, un peu d'acide acétique et d'acide succinique. Il n'y a pas de gaz dégagé, et pas de mannite formée avec le lévulose.

Pour les deux organismes, leur propriété de rendre les liquides de culture filants est due à la formation autour de ces organismes d'une gaine visqueuse qui fait adhérer les cellules les unes aux autres en formant un réseau qui englobe le liquide de culture; cette matière visqueuse se dissout, en outre, en partie dans le liquide. On peut constater sa présence en la précipitant par l'alcool fort. C'est une matière cellulosique analogue à la dextrane de Scheibler. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais se précipite dans cette liqueur sous forme de grumeaux gélatineux. Traitée à l'autoclave à 110° par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, elle donne du glucose.

En résumé, à la maladie de la graisse des vins blancs, et à celle des piquettes rouges, correspondent deux microbes très différents l'un de l'autre dans la plupart de leurs propriétés physiologiques, et j'ai pu, le premier, déterminer l'apparition de la maladie dans des vins ou des piquettes stérilisés, ensemencés avec des cultures pures des microbes considérés.

ERRATA

—

Page 60, ligne 6. — Au lieu de p *est le degré*, lire υ *est le degré de liberté*.

Page 60, ligne 30. — Au lieu de *à la masse totale qui contient*, lire *à la masse totale de la phase qui contient*.

———

TABLE DES MATIÈRES DES PROCÈS-VERBAUX

ANNÉE 1903-1904

Bordeaux. — Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 9-11.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Année 1904-1905

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

Quai des Augustins, 55

A BORDEAUX

CHEZ FERET & FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1905

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

DE 1853 A 1905

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN	DELBOS
1854-1855	BAZIN	»
1855-1856	BAZIN	»
1856-1857	ORÉ	»
1857-1858	BAUDRIMONT	»
1858-1859	BAZIN	»
1859-1860	BAUDRIMONT	»
1860-1861	ABRIA	»
1861-1862	LESPIAULT	ORÉ
1862-1863	BAUDRIMONT	ROYER
1863-1864	ORÉ	AZAM
1864-1865	AZAM	ROYER
1865-1866	ROYER	H. GINTRAC
1866-1867	H. GINTRAC	O. DE LACOLONGE
1867-1868	O. DE LACOLONGE	GLOTIN
1868-1869	GLOTIN	JEANNEL
1869-1870	LINDER	DELFORTERIE
1870-1871	LINDER	DELFORTERIE
1871-1872	DELFORTERIE	ABRIA
1872-1873	ABRIA	RATHEAU
1873-1874	BAUDRIMONT	SERRÉ-GUINO
1874-1875	SERRÉ-GUINO	BAYSSELLANCE
1875-1876	BAYSSELLANCE	LOQUIN

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN	HAUTREUX
1877-1878	HAUTREUX	E. BOUTAN
1878-1879	E. BOUTAN	MICÉ
1879-1880	DUPUY	MILLARDET
1880-1881	MILLARDET	DE LAGRANDVAL
1881-1882	DE LAGRANDVAL	G. RAYET
1882-1883	G. RAYET	FOURNET
1883-1884	G. RAYET	FOURNET
1884-1885	G. RAYET	FOURNET
1885-1886	G. RAYET	BOUCHARD
1886-1887	G. RAYET	BOUCHARD
1887-1888	G. RAYET	AZAM
1888-1889	G. RAYET	TANNERY
1889-1890	TANNERY	GAYON
1890-1891	AZAM	GAYON
1891-1892	DUPUY	GAYON
1892-1893	DROGUET	BLAREZ
1893-1894	BAYSSELLANCE	BLAREZ
1894-1895	BLAREZ	HAUTREUX
1895-1896	DE LAGRANDVAL	HAUTREUX
1896-1897	DURÈGNE	BOULOUCH
1897-1898	BOULOUCH	STROHL
1898-1899	STROHL	RENOUS
1899-1900	RENOUS	SARRAN
1900-1901	SARRAN	BARTHE
1901-1902	BARTHE	CARLES
1902-1903	CARLES	CARMIGNAC-DESCOMBES
1903-1904	CARMIGNAC-DESCOMBES	BARBARIN
1904-1905	BARBARIN	DE NABIAS

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

Pendant l'année 1904-1905.

COMPOSITION DU BUREAU POUR L'ANNÉE 1904-1905.

MM. BARBARIN, *Président.*
de NABIAS, ✻, *Vice-Président.*
VÈZES, *Secrétaire général.*
RICHARD, HUGOT, *Secrétaires adjoints.*
PRÉVOST, *Archiviste.*
de SAINT-MARTIN, *Archiviste adjoint.*
CHEVALLIER, *Trésorier.*
SARRAN, FIGUIER, ✻, PÉREZ, ✻, BAYSSELLANCE, O. ✻, RENOUS, de LAGRANDVAL, ✻, BOULOUCH, STROHL, ✻, BLAREZ, DROGUET, ✻, CARLES, BARTHE, ✻, *Membres du Conseil.*

MEMBRES TITULAIRES (1).

MM. ARRIVAUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
*ASTOR, ✻, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
AULNAY (d'), propriétaire à Mérignac.
AVRIL, ✻, ingénieur de la Compagnie du Gaz.
BARBARIN, professeur au Lycée.
BARCKHAUSEN, O. ✻, professeur à la Faculté de Droit.
BARTHE, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
BAUDEUF (Mme), professeur au Lycée de jeunes filles.
BAYSSELLANCE, O. ✻, ingénieur des Constructions navales en retraite, ancien maire de Bordeaux.
BERGONIÉ, ✻, professeur à la Faculté de Médecine.
BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.
BOULOUCH, professeur au Lycée.
BOYER, préparateur à la Faculté des Sciences.
CARLES, agrégé à la Faculté de Médecine.
CARMIGNAC-DESCOMBES, ✻, ingénieur, percepteur à Bordeaux.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CAUBET, professeur à la Faculté des Sciences.
CHADU, professeur au Lycée.
CHAINE, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
*CHAPON, directeur des imprimeries de *La Gironde*.
CHAVASTELON, professeur à la Faculté des Sciences de Clermont.
CHENEVIER, chimiste en chef au chemin de fer du Midi.
CHEVALLIER, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
CHIPART, ingénieur des Mines.
COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.
COUSIN, professeur à la Faculté des Sciences.
DENIGÈS, professeur à la Faculté de Médecine.
DESBROUSSES, ingénieur des Manufactures de l'État.
DEVAUX, professeur à la Faculté des Sciences.
DOUBLET, astronome à l'Observatoire.
DUFFOUR, professeur au Lycée.
DUBOURG, professeur à la Faculté des Sciences.
DUHEM, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences.
DUPOUY, professeur à la Faculté de Médecine.
DURÈGNE, ingénieur des Télégraphes.
ELLIE, ingénieur civil.
ESCLANGON, professeur à la Faculté des Sciences.
FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.
FIGUIER, ✱, professeur à la Faculté de Médecine.
GADEN, négociant.
*GARD, chef des travaux à la Faculté des Sciences.
GAULNE (DE), propriétaire.
*GAYON, O. ✱, correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.
GOGUEL, professeur à la Faculté des Sciences.
GOUTTES, inspecteur divisionnaire du travail à Bordeaux.
GOSSART, professeur à la Faculté des Sciences.
GRUVEL, professeur à la Faculté des Sciences.
HADAMARD, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
HAUTREUX, ✱, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.
HUGOT, docteur ès sciences, chef de travaux à la Faculté des Sciences.
ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.
JOLYET, professeur à la Faculté de Médecine.
JOUET, propriétaire.
JOUGUET, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne.
KOWALSKI, professeur de Mathématiques.
KUNSTLER, professeur à la Faculté des Sciences.
LABATUT, préparateur à la Faculté des Sciences.
LABORDE, docteur ès sciences, sous-directeur de la Station agronomique.
LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.
LAGRANDVAL (DE), ✱, professeur honoraire de Mathématiques spéciales au Lycée.
LAMY, architecte.
LANDE, O. ✱, maire de Bordeaux, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.
LASSERRE, chimiste des Douanes.

MM. LAUGA, docteur-médecin.
LENOBLE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
LOISEAU, ingénieur en chef des Poudres et Salpêtres.
LOISELEUR, professeur au Lycée.
MANVILLE, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
MARCHIS, professeur à la Faculté des Sciences.
*MICÉ, O. ✻, recteur honoraire.
MONNET, maître de conférences à la Faculté libre des Sciences de Lille.
MORISOT, préparateur à la Faculté des Sciences.
MOULINE, professeur de Sciences.
NABIAS (DE), doyen de la Faculté de Médecine.
PADÉ, professeur à la Faculté des Sciences.
PALMADE, professeur au Lycée de Montpellier.
PÉLABON, professeur à la Faculté des Sciences de Lille.
PÉREZ, ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences.
PÉREZ (CH.), professeur à la Faculté des Sciences.
PIETTRE, professeur au Lycée de Cahors.
PITARD, maître des conférences à Tours.
PRÉVOST, ingénieur civil des Mines.
RAYET (G.), O. ✻, correspondant de l'Institut, directeur de l'Observatoire.
RENOUS, ingénieur civil.
RICHARD, docteur ès sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences.
ROCH, chimiste.
ROCHOUX, industriel.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SAINT-MARTIN (DE), propriétaire.
SANSON, professeur au Lycée.
SARRAN, professeur au Lycée.
SAUVAGEAU, professeur à la Faculté des Sciences.
SOULARD, industriel.
STROHL, ✻, ingénieur en chef du service maritime.
*TANNERY (P.), O. ✻, ingénieur des Manufactures de l'État, à Paris.
VALLANDÉ (DE), docteur-médecin au Porge (Gironde).
VÈNE, ingénieur civil.
VÈZES, professeur à la Faculté des Sciences.
VIGOUROUX, professeur à la Faculté des Sciences.
WINTREBERT (l'abbé), docteur ès sciences.

MEMBRES HONORAIRES

MM. DARBOUX (G.), C. ✻, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Paris.
DE TILLY, major d'Artillerie, directeur de l'Arsenal d'Anvers.
FORTY (Angelo), ancien professeur de Mathématiques au Lycée Royal de Pise.
FRENET, ✻, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon, à Périgueux.
KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université impériale de Kazan (Russie).

MM. LINDER, O. ✻, inspecteur général des Mines, à Paris.
PIONCHON, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
ROUX, ✻, directeur de l'Institut Pasteur, à Paris.
RUBINI (R.), professeur à l'Université Royale de Naples.
VOLTERRA, membre l'Université royale de Rome.

MEMBRES CORRESPONDANTS

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.
ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Angleterre de Milan.
ARIÈS, capitaine du Génie.
CERTZU (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.
DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.
ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.
ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.
GAUTHIER-VILLARS, ✻, libraire-éditeur, à Paris.
GOMES TEIXEIRA (F.), professeur de l'Université de Coïmbre.
GRAINDORGE, professeur à l'École des Mines, à Liège.
GUIMARAÈS, membre de l'Académie de Lisbonne.
GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.
HAILLECOURT, inspecteur d'Académie en retraite, à Périgueux.
HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.
LAISANT, ✻, ancien officier du Génie, député de la Loire-Inférieure.
MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).
PEAUCELLIER, O. ✻, général du génie.
PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).
PONSOT (Mme), propriétaire aux Annereaux, près Libourne.
ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Crónica Científica*.
TRÉVISAN DE SAINT-LÉON (comte DE), à Milan.
WEYR (Éd.), professeur à l'Université de Prague.
ZAWODNY (Dr), à Vienne.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Séance du 10 novembre 1904.

PRÉSIDENCE DE M. CARMIGNAC-DESCOMBES

Le scrutin pour le renouvellement du Bureau de la Société pour l'année 1904-1905 donne les résultats suivants :

Président.	M. BARBARIN
Vice-Président.	M. DE NABIAS
Secrétaire général.	M. VÈZES
Archiviste.	M. PRÉVOST
Archiviste adjoint.	M. DE SAINT-MARTIN
Trésorier	M. CHEVALLIER
Secrétaires adjoints.	MM. HUGOT et RICHARD

Le scrutin pour l'élection des membres du Conseil renouvelables en 1904 fournit les résultats suivants :

Sont élus : MM. Bayssellance, Blarez, Boulouch, de Lagrandval.

M. Barthe est ensuite élu en remplacement de M. Lespiault, décédé.

En conséquence, le Conseil pour l'année 1904-1905 est composé comme suit :

Conseil d'administration (1904-1905) :

1re SÉRIE Renouvelable en 1905	2me SÉRIE Renouvelable en 1906	3me SÉRIE Renouvelable en 1907
MM. BARTHE.	MM. CARLES.	MM. BAYSSELLANCE.
DROGUET.	FIGUIER.	BLAREZ.
SARRAN.	PÉREZ.	BOULOUCH.
STROHL.	RENOUS.	DE LAGRANDVAL.

Sont ensuite élus membres de la Commission des finances et d'impression : MM. Bayssellance, Boulouch, Carles, de Lagrandval, Pérez.

Réduction des doses d'acide sulfureux des vins blancs;

Par M. P. CARLES.

A propos du méchage des vins blancs, on a eu récemment la preuve officielle que le Comité technique d'œnologie a reconnu :

1° Que la dose d'acide sulfureux nécessaire pour développer toutes les qualités de ces vins est variable selon leur mode de production et leur constitution individuelle;

2° Qu'avec les traitements classiques et pour certaines régions où l'on fait des vins liquoreux, cette dose peut atteindre 0 gr. 400 par litre d'acide sulfureux total, c'est-à-dire d'acide libre et combiné;

3° Que cette dose n'a jamais porté un dommage avéré à la santé des consommateurs et pouvait par conséquent être hygiéniquement tolérée.

Malgré ces déclarations publiques officielles, producteurs et négociants de vins blancs auraient tort de croire que l'ère des difficultés qu'ils ont connue naguère comme exportateurs est bien terminée, et qu'il n'y a plus lieu de mettre une grande circonspection dans le soufrage des vins blancs.

Si, en effet, la déclaration du Comité technique engage moralement le gouvernement et les tribunaux français, elle laisse les pays étrangers libres d'imposer aux produits qu'ils reçoivent chez eux telles conditions qu'ils estiment utiles à la sauvegarde de la santé de leurs nationaux.

Or, il ne faut pas se faire illusion : quelques États ont intérêt, à des points de vue divers, à exagérer les défauts hygiéniques de l'acide sulfureux. Aussi engageons-nous producteurs et détenteurs de nos grands vins blancs à ne les soumettre qu'aux doses de soufre indispensables, sans quoi ils pourraient être victimes d'onéreuses surprises, si le *modus vivendi* actuel de la France avec un certain nombre d'États étrangers venait, à cet égard, à cesser(1). Du reste, à tort ou à

(1) Ainsi la République Argentine vient de refuser de laisser mettre en vente les vins contenant plus de 20 milligrammes d'acide sulfureux libre et 2 décigrammes de sulfite par litre.

raison, un discrédit véritable règne partout aujourd'hui sur les vins trop soufrés; et le temps est proche où la faveur populaire de l'étranger surtout ira brusquement aux marques de vins blancs les moins chargées d'acide sulfureux.

Dans une autre circonstance, nous dirons comment, au grand aléa de la mèche soufrée, on peut substituer chaque fois et avec précision la dose nécessaire d'acide sulfureux. Aujourd'hui, et pour aller au plus pressé, nous nous contenterons de dire comment on peut pratiquement faire baisser les doses exagérées de certains vins.

Le sujet intéresse non seulement ceux qui ont des stocks de vins vieux traités selon les méthodes anciennes, mais aussi ceux qui persistent à considérer nos grands vins blancs comme incapables d'acquérir entièrement toutes leurs qualités, s'ils ne sont pas protégés constamment par de forts méchages. Indiquer aux uns et aux autres le moyen d'enlever les excès d'acide sulfureux au moment de les livrer à la consommation nous a paru être œuvre utile. Voyons donc ce que l'on fait aujourd'hui pour cela, et nous verrons après ce que l'on pourrait mieux faire.

Les vins surchargés d'acide sulfureux peuvent être en fûts ou en bouteilles. Il est évident que le traitement de désoufrage des premiers est autrement aisé que celui des seconds. On ne connaît en effet jusqu'à présent qu'un seul moyen de traiter ceux-ci : c'est de les remettre en barriques et de les réembouteiller après avoir diminué la dose d'acide sulfureux. Lorsqu'on songe qu'il n'est pas rare en Gironde, à la propriété et dans le commerce d'avoir des provisions de 30,000 bouteilles, on comprend que ce sont là des opérations onéreuses et peu pratiques.

Quand il s'agit de désoufrer les vins en cercles, on se contente de les soutirer en les mettant le plus possible au contact de l'air. Les moyens sont nombreux pour cela. En agissant ainsi, les viticulteurs prétendent que l'acide sulfureux se dégage, se volatilise. En vérité, une faible part subit ce sort; l'autre se combine avec l'oxygène de l'air pour former finalement du sulfate de potasse sans odeur et sans saveur. Ce sulfate reste dans le vin.

Mais nos grands vins sont trop délicats pour être ainsi traités. A ce jeu, ils perdraient une partie de leur bouquet, ils se troubleraient, et leur couleur prendrait une nuance défavorable. D'ailleurs cette méthode manque de précision, et nos sens sont insuffisants pour pro-

portionner le degré d'aération avec la dose d'acide sulfureux en excès.

En pareille occurrence, nous avons cherché à donner à l'opération une allure plus scientifique; et puisque l'oxygène est l'antagoniste de l'acide sulfureux, l'eau oxygénée nous a paru toute désignée pour le détruire. Puisque au contact des corps réducteurs, dont l'acide sulfureux est un type, elle se dissocie en oxygène et eau ordinaire de façon immédiate, il était impossible de trouver un agent à la fois plus efficace et plus innocent. Restait à déterminer la quantité à mettre en œuvre pour détruire un poids fixe d'acide sulfureux. La série d'expériences qui suivent nous a servi pour cela.

Ainsi voilà quatre types de petits vins blancs que l'on a édulcorés avec des mistelles mutées au soufre. Ils renferment par litre :

		Acide sulfureux libre.	Acide sulfureux total.
		—	—
(1)	A.	0,047	0,131
	B.	0,037	0,121
	C.	0,055	0,133
	D.	0,035	0,090

B et D ont reçu par hectolitre 100 grammes d'eau oxygénée; il en a été mis 200 dans A et C. Au bout de vingt-quatre heures les doses d'acide sulfureux étaient devenues :

A'	traces	0,065
B'	0,07	0,070
C'	traces	0,068
D'	0,005	0,050

Dans la seconde série, ce sont des vins similaires. Ils renferment par litre :

(2)	E.	0,209	0,443
	F.	0,201	0,441

On a ajouté au premier, par hecto, 600 grammes d'eau oxygénée et 800 au second. Après vingt-quatre heures, ils contenaient :

E'	0,042	0,294
F'	0,007	0,246

Le troisième type est un grand vin liquoreux de Sauternes vieux. Il contient :

		Acide sulfureux libre.	Acide sulfureux total.
(3)	G pur	0,070	0,420
	G′ avec 200 H^2O^2 p. hecto. .	0,025	0,340
	G″ — 300 — . .	0,012	0,312

Le quatrième type est aussi un grand vin liquoreux girondin. Il contient par litre :

(4)	H pur type.	0,128	0,388
	H′ avec 300 H^2O^2 p. hecto .	0,063	0,277
	H″ — 400 — . .	0,020	0,211
	H‴ — 500 — . .	0,012	0,196

Enfin, trois autres vins liquoreux, sans origine connue, et probablement de coupage. Ils renferment :

(5)	I pur	0,231	0,541
	I′ avec 600 H^2O^2 p. hecto. .	0,068	0,325
	J pur	0,350	0,607
	J′ avec 700 H^2O^2 p. hecto. .	0,116	0,360
	K pur	0,040	0,196
	K′ avec 100 H^2O^2 p. hecto .	0,010	0,141

Si, avec ces doses variées et ces divers vins, on calcule quelle est la quantité d'acide sulfureux *par litre* que détruisent 100 grammes d'eau oxygénée (1) par hecto (ou 1 gramme d'eau oxygénée par litre), on trouve les nombres suivants :

Pour l'*acide libre :*

0,030 — 0,030 — 0,023 — 0,027 — 0,028 — 0,024 — 0,023 — 0,019
0,022 — 0,027 — 0,023 — 0,027 — 0,033 — 0,030. *Moyenne :* 0,026.

Pour l'*acide total :*

0,051 — 0,040 — 0,033 — 0,033 — 0,025 — 0,024 — 0,040 — 0,036
0,037 — 0,044 — 0,034 — 0,034 — 0,035 — 0,055. *Moyenne :* 0,037.

Ce qui indique pour la destruction de deux parties d'acide libre une partie environ d'acide combiné.

(1) Il s'agit ici, bien entendu, de l'eau oxygénée médicinale fort commune dans le commerce et fournissant pour un volume de liquide dix volumes d'oxygène actif lorsqu'on ajoute une pincée de manganèse.

Exemple : *Acide libre* 0,026 + 0,013 *acide combiné* = 0,039 d'*acide sulfureux total.*

Quels sont les autres changements que le vin éprouve à la suite de la destruction partielle de l'acide sulfureux?

1° Sa couleur est très légèrement foncée. Avec les très hautes doses, il y a formation de louche sensible;

2° L'odeur du soufre brûlé disparaît. Le bouquet est respecté;

3° La saveur devient plus douce, plus grasse, plus moelleuse. Au début, en agissant comparativement avec un témoin, les grands dégustateurs trouvent le vin *fatigué;* mais au bout d'un mois tout a disparu. Avec les hautes doses, on aperçoit parfois de l'amertume et même un goût d'évent.

Vins en bouteille. — Pour éviter d'ouvrir les bouteilles, nous avons essayé de diminuer les doses d'acide sulfureux avec l'action chimico-physique de la lumière solaire. A cet effet, les bouteilles ont été exposées aux rayons directs du soleil pendant trois, six, neuf jours. Mais ce moyen est à rejeter : 1° parce que, en se réchauffant, le vin repousse le bouchon et il se produit des fuites; 2° parce que, à la lumière directe du soleil, le vin louchit *toujours* et au point quelquefois de n'êtreplus marchand; 3° parce que la lumière directe est à peine plus active que la lumière diffuse.

Cependant il y a sur les variétés de celle-ci des choix à faire. Ainsi, dans une première expérience, la désulfuration a été nulle avec une exposition de vin à l'ombre. Mais à l'ombre de quoi? Nous ne l'avons pas su. Était-ce d'un arbre, et de quelle espèce? On ne nous l'a pas dit. Dans tous les cas, au bout de trois, six, neuf jours, les rayons chimiques n'avaient produit aucun effet; la dose d'acide sulfureux dans le vin exposé et celle du vin resté en cave étaient pareilles.

L'action de cette lumière diffuse répétée ailleurs, sous un hangar, en face d'un mur blanc, a amené au contraire des résultats sensibles. Ainsi, après une exposition de trois à neuf jours des bouteilles à cette lumière, la dose d'acide sulfureux libre, qui était primitivement de 0,113 par litre, est tombée à 0,080 — 0,070 — 0,063, tandis que l'acide combiné augmentait. Mais bientôt l'acide total baissait à son tour de 0,526 à 0,450.

Malgré tout, l'intensité de la lumière n'est jamais régulière, même pendant les belles journées de juillet, durant lesquelles nos opérations

avaient lieu. Le soleil manque plus ou moins certains jours. L'énergie chimique de ses rayons doit être d'ailleurs variable selon leur incidence, c'est-à-dire selon les saisons elles-mêmes (1). A sa place, il vaut donc mieux avoir recours à l'eau oxygénée dont l'effet est uniforme et assez précis. Avec elle, d'ailleurs, il ne sera pas nécessaire de vider les bouteilles ni même souvent de les déboucher. Si cependant on adopte le débouchage, on mesurera et on introduira avec une pipette dans le vin la dose fixée par l'analyse préalable du lot, on retournera sans délai sens dessus dessous et on rebouchera après. Si on préfère laisser la bouteille intacte, on introduira les 1 ou 2 centimètres cubes nécessaires à l'aide d'une seringue à canule plate qui passera aisément entre le liège et le goulot. Nous avons été témoin d'une opération analogue faite pour combler le vide laissé par une pasteurisation de bouteilles.

Parmi les essais que nous avons faits d'après ces principes, en bouteilles et en fûts, nul n'a fermenté ni ne s'est altéré de juillet à octobre.

En résumé, il n'existe actuellement, comme moyen d'atténuer les doses d'acide sulfureux des vins, que l'aération. Ce procédé à résultats incertains convient peu aux grands vins. L'eau oxygénée agit de façon plus précise. Les vins de cru paraissent supporter mieux ce procédé de désoufrage que les vins de coupage. Quand les doses mises en œuvre ne dépassent pas 3 grammes d'eau oxygénée par litre, les vins n'en éprouvent que du bien, mais au-dessus quelques-uns louchissent quelquefois, deviennent un peu plats et légèrement amers. Quand on voudra user de ce nouveau mode de désoufrage, il sera donc prudent de tâter à l'avance la susceptibilité du vin à traiter.

Sur la réduction des doses d'acide sulfureux contenues dans les vins blancs;

Par M. J. LABORDE.

En même temps que M. Carles, et peut-être même avant, j'étudiais moi-même l'emploi de l'eau oxygénée, ainsi que d'autres procédés,

(1) M. le professeur Vèzes pense qu'on pourrait avoir des résultats sensibles avec la lumière électrique qui existe déjà dans quelques chais. S'il en était ainsi, ce moyen serait précieux.

pour faire diminuer la quantité d'acide sulfureux contenue dans un vin blanc. En effet, dans mon étude sur les vins de Sauternes parue au mois de mai dernier, je visais cette méthode dans la phrase suivante :

« Mais que l'on vienne à faire disparaître dans le vin l'acide sulfureux libre, soit par aération, soit par des collages ou d'autres procédés artificiels sur lesquels je n'ai pas à insister, aussitôt le bouquet et le goût se modifient profondément; ils sont remplacés par une odeur de vin éventé et un goût prononcé de vin madérisé. »

Si je n'ai pas indiqué plus explicitement ces procédés artificiels, qui sont l'addition d'eau oxygénée ou celle de sulfure de sodium, c'est que je les considérais comme étant un peu illicites, et je crois encore qu'il y a lieu de se demander s'ils sont réellement recommandables. Quoi qu'il en soit, je dois dire que les résultats que j'ai obtenus dans l'étude de l'eau oxygénée ne sont pas tout à fait d'accord avec ceux de M. Carles. En effet, j'ai toujours vu l'acide sulfureux libre disparaître complètement avant que l'acide sulfureux combiné ne fût atteint. Avec de l'eau oxygénée, parfaitement titrée, cette disparition avait lieu mathématiquement, et ce n'est qu'en augmentant la dose correspondant exactement à l'acide libre que l'on voyait l'acide combiné être attaqué. Cette manière d'agir de l'eau oxygénée limite considérablement, d'ailleurs, les cas où le procédé est applicable. Car, dans les vins de Sauternes, ou autres vins liquoreux de qualité, l'acide sulfureux libre étant toujours en proportion assez faible par rapport au total, si on veut réduire le total d'une quantité un peu importante, on est forcé d'attaquer l'acide sulfureux combiné. Or, dès que cette attaque a lieu, le goût du vin se trouve modifié de beaucoup, comme je le disais plus haut. La raison de cette modification est la mise en liberté de l'aldéhyde combinée à l'acide sulfureux, laquelle communique au vin son odeur et son goût caractéristiques qui rappellent l'odeur et le goût des vins fortement éventés, caractères qui disparaissent au bout d'un certain temps si on redonne au vin de l'acide sulfureux libre.

On est donc limité dans la réduction de la dose d'acide sulfureux à la proportion d'acide libre; mais cette limite ne doit pas même être atteinte, car si on ne laisse dans un vin que de l'acide combiné, sa conservation est moins bien assurée et la madérisation plus rapide. On pourrait songer à attaquer l'acide libre, plus une forte préparation

d'acide combiné et rajouter ensuite de l'acide libre, qui atténuerait peut-être suffisamment le mauvais goût dû au traitement, mais c'est bien compliqué et bien dangereux pour la qualité du vin. En outre, comme l'a fait remarquer M. Gayon, l'oxydation d'une quantité importante d'acide sulfureux peut faire augmenter la proportion des sulfates, déjà assez élevée dans les vins liquoreux, au delà de 2 grammes par litre, qui est la limite du plâtrage, et par conséquent faire tomber le vin sous le coup de la loi.

Constitution des alliages de manganèse et d'argent;

Par M. G. ARRIVAUT

Les alliages de manganèse et d'argent n'ont jamais été obtenus jusqu'ici ; il faut en chercher la raison dans la difficulté que l'on avait jusqu'à ces derniers temps à préparer du manganèse métallique pur.

Poursuivant l'étude des alliages du manganèse, j'ai pu en préparer contenant jusqu'à 40 p. 100 d'argent en réduisant par l'aluminium en poudre de l'oxyde de manganèse auquel avait été incorporé de l'argent pulvérulent. La chaleur fournie par la réaction amène ce dernier à l'état de fusion et il s'allie ainsi aisément au manganèse naissant. Après refroidissement, on trouve au fond des creusets des culots métalliques bien fondus, formés exclusivement de manganèse et d'argent.

Trois essais ont été réalisés dans des creusets de fer brasqués à la magnésie calcinée; les corps employés étaient purs; la qualité de l'oxyde de manganèse et de l'aluminium avait été reconnue lors de précédentes expériences (1); quant à l'argent, il était retiré de vieilles monnaies et purifié au laboratoire même; les corps mis en œuvre étaient intimement mélangés et parfaitement séchés avant la réaction que l'on amorçait par un mélange de bioxyde de manganèse et d'aluminium en poudres fines (2).

(1) Voir les comptes rendus de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (séances du 19 février et du 5 mars 1903).

(2) *Idem.*

ALLIAGE N° 1. Préparé avec les proportions suivantes :

Oxyde brun de manganèse.	300	grammes
Argent pulvérulent.	30	—
Aluminium en poudre	85	—

Le culot obtenu est parfaitement fondu, et exempt de scorie ; il est de texture grenue et couleur blanc d'argent, très cassant et se réduisant aisément en poussière sous le marteau. L'analyse accuse une richesse en argent de 10,15 p. 100.

L'air humide est sans grande action sur lui ; cependant, il a une action lente, surtout dans un laboratoire toujours plus ou moins chargé de vapeurs acides, et il y a formation d'oxyde brun de manganèse. Les acides faibles, comme l'acide acétique, l'acide formique, l'attaquent vivement, même en solutions très étendues, mais il ne se dissout que du manganèse et l'action cesse bientôt en abandonnant un résidu métallique constitué par un alliage de manganèse et d'argent beaucoup plus riche en argent (près de 80 p. 100).

ALLIAGE N° 2. — Pour préparer ce culot que nous désirions plus riche en argent que le précédent, nous avons porté dans le mélange la quantité d'argent de 30 à 60 grammes, en conservant la même proportion d'oxyde et d'aluminium ; de plus, le refroidissement a été ralenti en introduisant le creuset, sitôt la réaction terminée, dans un four Perrot chauffé au rouge que l'on éteint seulement au bout d'un quart d'heure ; nous avons pensé favoriser ainsi la cristallisation ou la liquidation de l'alliage.

On obtient en effet dans ces conditions un culot séparé en deux fractions : l'une supérieure A, d'aspect semblable à l'alliage n° 1, et en particulier friable comme lui ; l'analyse la montre aussi pauvre en argent, 11,48 p. 100 seulement. La fraction inférieure B, bien que présentant le même aspect extérieur, est beaucoup moins fragile, elle est aussi beaucoup plus riche en argent, 40,25 p. 100 ; d'ailleurs ces deux culots ont les mêmes propriétés générales et en particulier ils abandonnent, lorsqu'on les traite par les acides dilués, le même résidu métallique dont la richesse en argent est encore très voisine de 80 p. 100 ; ce qui correspond à très peu près à la formule Ag^2Mn.

ALLIAGE N° 3. — Dans cette préparation on a mis en œuvre une quantité moyenne, 40 grammes, de manière à avoir si possible un

seul culot de teneur en argent supérieure à celle du n° 1 ; refroidissement lent comme pour le deuxième essai.

L'alliage obtenu est bien fondu et homogène, de propriétés générales semblables aux précédents, teneur en argent 15,28 p. 100. Il abandonne encore aux acides dilués un résidu métallique répondant à la formule Ag^2Mn.

Préparations et propriétés de l'alliage Ag^2Mn. — Pour obtenir nettement cet alliage bien défini, il suffit de traiter à froid, par l'acide acétique en solution très étendue (1 à 1,5 p. 100), l'un quelconque des culots précédents grossièrement concassés. Sous l'action du réactif, l'alliage se désagrège et le manganèse en excès se dissout; quand l'attaque est terminée, on passe le résidu au mortier d'agate avec de l'acide acétique concentré, on achève ainsi la désagrégation et on enlève les dernières traces du manganèse libre. On lave plusieurs fois par décantation, on filtre, puis lave à l'eau, l'alcool, l'éther et sèche finalement à une douce chaleur.

L'alliage Ag^2Mn, ainsi préparé, se présente sous la forme d'une poudre métallique brillante, semblable à de la limaille d'argent, et résistant aux acides à la façon de ce dernier métal. L'acide azotique le dissout à froid avec formation de vapeurs rutilantes.

L'analyse s'effectue par dissolution de l'alliage dans l'acide azotique; dans la liqueur étendue on sépare l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique; le manganèse est précipité de la liqueur filtrée par le carbonate de sodium.

Voici les chiffres obtenus :

	Alliage extrait du culot N° 1 à 10,15 p. 100 d'Ag.	Alliage extrait du culot N° 2 A. à 11,48 p. 100 d'Ag.	Alliage extrait du culot N° 2 B. à 10,25 p. 100 d'Ag.
Ag. . .	78,14	80,05	78,91
Mn. . .	20,85	19,83	20,95
	98,99	99,88	99,86

	Alliage extrait du culot N° 3 à 15,28 p. 100 d'Ag.	Calculé pour Ag^2Mn
Ag. . . .	79,15	79,70
Mn. . . .	20,60	20,30
	99,75	100,00

En résumé : 1° Par voie aluminothermique, nous préparons un certain nombre d'alliages de manganèse et d'argent dans lesquels la teneur en argent peut atteindre 40,25 p. 100.

2° Épuisés par les acides dilués, qui s'emparent de la totalité du manganèse libre, ces alliages apparaissent sous la forme de grains ou de fragments métalliques dans lesquels la teneur en argent monte et se maintient à un chiffre constant très voisin de 79,70, correspondant à la formule Ag^2Mn.

3° Les alliages de manganèse et d'argent, de teneur en argent pouvant atteindre 40,25 p. 100, sont donc constitués par du manganèse libre associé au corps Ag^2Mn.

Avant de quitter le fauteuil de la présidence, M. Carmignac-Descombes prononce le discours suivant :

Messieurs,

Je tiens à vous remercier du grand honneur que vous m'avez fait en m'appelant à présider vos séances et du concours que vous m'avez donné dans l'exécution de cette tâche, rendue si facile par l'esprit d'union qui anime les membres de votre Société. Les professeurs et les ingénieurs s'y trouvent associés avec des notabilités de Bordeaux, que nous voudrions voir en grand nombre à nos séances, pour la publication des travaux scientifiques qui contribuent dans une large part au mouvement intellectuel de la région, et j'ai eu la douce satisfaction de constater au cours de cette année combien cette fondation était appréciée de tous ceux qui y avaient participé; chez tous les anciens professeurs de l'Université de Bordeaux que j'ai rencontrés au Congrès de l'Association pour l'avancement des sciences, parmi les excellents souvenirs qu'ils avaient conservés de Bordeaux, celui de la Société des Sciences physiques et naturelles figurait au premier rang par l'aménité de ses réunions et les facilités de travail qu'offrent ses publications.

Je souhaite à mon sympathique successeur dans ce fauteuil d'avoir à citer d'aussi réconfortantes constatations et de savoir faire comprendre à nos concitoyens que les travaux scientifiques ont des applications pratiques du plus haut intérêt; si le remède contre les

ravages du mildew, sorti des travaux de nos distingués collègues, en est l'exemple le plus retentissant, il n'est pas le seul.

Nous avons un deuil à déplorer, celui d'un des fondateurs de notre Société, qui en fut longtemps l'honneur et l'illustration; il n'est pas de branche de la science où M. Lespiault n'ait appliqué la perspicacité de son esprit de recherche, et s'il m'est permis d'apporter un souvenir personnel, je lui rappelais, il y a quelques mois, qu'il avait le premier dénoncé à l'Europe les déboisements exagérés de l'Amérique du Nord comme la cause des cyclones qui viennent dévaster nos récoltes. Vouloir énumérer ses travaux, ce serait refaire l'histoire du mouvement intellectuel de Bordeaux pendant un demi-siècle. L'éminent professeur vivait retiré à Nérac depuis quelques années, mais son souvenir était toujours vivant au milieu de nous, et il sera longtemps conservé et vénéré dans cette enceinte, comme dans l'Université de Bordeaux, à laquelle il a laissé un éclatant témoignage de sa générosité.

S'il n'a pu étendre ses libéralités à notre Société, pour laquelle il avait tant d'attachement, c'est qu'il avait atteint déjà pour elle la limite des donations autorisées par notre situation légale; les associations reconnues d'utilité publique peuvent seules recevoir des dons ou legs, et votre Bureau a fait franchir dans le cours de cette année par la Société la première étape sur la voie de cette reconnaissance; il lègue à ses successeurs le soin de poursuivre les formalités nécessaires pour l'acquisition d'une personnalité civile complète.

J'adresse en votre nom un adieu ému à M. Lespiault, avec l'expression de notre profonde sympathie à sa famille, qui a entouré de soins ses dernières années, et je vous propose de lever la séance en signe de deuil.

Avant de lever la séance, sur la proposition de M. Gayon, la Société décide de demander à M. Rayet de vouloir bien préparer une notice sur la vie et les travaux de M. Lespiault, notice qui serait publiée dans les Mémoires de la Société.

Séance du 24 novembre 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Sur une expérience de self-induction;

Par M. H. CHEVALLIER.

Pour mettre en évidence les phénomènes de self-induction qui se manifestent dans un circuit inductif parcouru par des courants variables, un des moyens les plus simples consiste à placer en dérivation à ses bornes une lampe à incandescence qui joue le rôle de voltmètre et traduit par les variations d'éclat de son filament les modifications de la tension dont il est le siège.

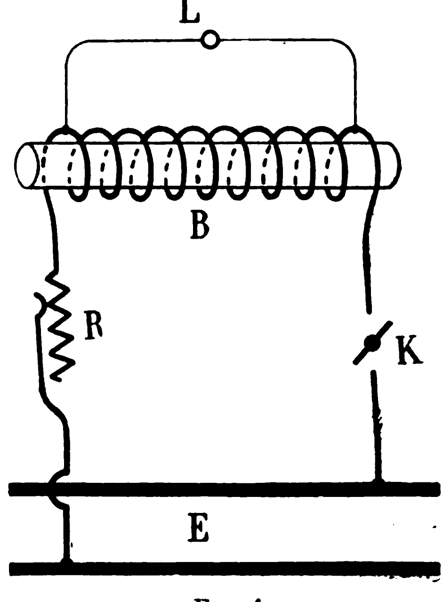


Fig. 1.

Cette expérience a été indiquée par Fleming; elle est certainement plus facile à réaliser et plus visible que celle, plus classique, du galvanomètre de Faraday.

Le montage ordinairement employé et qui est du reste indiqué dans la plupart des ouvrages d'électricité, est représenté ci-contre (*fig. 1*). Une puissante bobine de self B, un interrupteur K et une résistance variable R sont montés en circuit aux bornes d'une tension constante E; une lampe à incandescence L est placée en dérivation sur B, et on règle la valeur de R de façon à maintenir L au rouge sombre à peine visible lorsque le courant atteint son régime permanent dans le circuit principal.

La simple manœuvre de l'interrupteur K permet alors d'effectuer et d'étudier successivement la *fermeture* et la *rupture* du circuit inductif B.

Je vous demande la permission de répéter cette expérience devant vous et d'en essayer ensuite une courte discussion.

Au moment où *on ferme* l'interrupteur K, la théorie indique que la bobine B est le siège d'une force électromotrice d'induction *inverse* qui se retranche de la tension établie à ses bornes.

A la *rupture*, au contraire, ce même circuit est le siège d'une force électromotrice d'induction *directe* qui s'ajoute à la tension du réseau; elle est quelquefois suffisante pour brûler le filament de L et, ce qui est plus grave, pour compromettre l'isolement de B.

Essayons, maintenant, de vérifier ces deux importantes conclusions.

Nous constatons que la lampe L s'illumine brusquement, aussi bien à la fermeture qu'à la rupture de l'interrupteur K; il semble donc que dans les deux cas une notable élévation de tension se produit entre les bornes de B et nous ne pouvons certes pas compter sur cette expérience pour prouver que l'extra-courant de rupture peut détériorer l'isolant de la bobine, tandis que l'extra-courant de fermeture ne présente aucun danger.

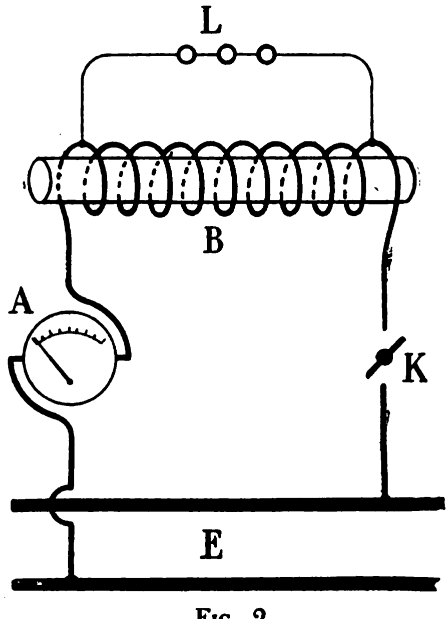


Fig. 2.

Il est, d'ailleurs, facile de se rendre compte de ce qui s'est passé dans cette double expérience.

A la fermeture, la rapide augmentation d'intensité du courant principal a fait naître dans la bobine B une force électromotrice de self qui s'est opposée à l'établissement du courant permanent et a diminué son intensité pendant la période de fermeture.

La perte ohmique de tension dans le rhéostat a alors été diminuée, ce qui a augmenté d'autant la tension disponible aux bornes de B et a produit l'augmentation d'éclat du filament de L.

A la rupture, au contraire, le circuit principal étant coupé, l'aug-

mentation d'éclat de la lampe L n'a pu provenir que de la force électromotrice de self induction créée aux bornes de B,

Nous croyons donc que l'éclair subit qui illumine la lampe L pendant la période de *fermeture* du courant est dû à la présence de la résistance accessoire R dans le circuit principal.

Ne vaudrait-il pas mieux, afin de ne pas compliquer l'expérience et éviter l'interprétation erronée qu'on pourrait en déduire, modifier légèrement le montage, supprimer la résistance R et remplacer la lampe unique L par une série de lampes à incandescence *(fig. 2)* en nombre suffisant pour qu'elles soient portées juste au rouge sombre lorsque l'état permanent est atteint?

A la fermeture de K, l'éclat des lampes L augmente alors lentement, régulièrement et sans passer par un maximum; un ampèremètre apériodique A, intercalé dans le circuit principal, montre du reste la difficulté et la lenteur avec laquelle s'établit le courant principal. A la rupture, au contraire, les lampes L s'illuminent vivement d'un rapide éclair, mettant ainsi en évidence la force électromotrice d'induction *directe* produite dans les spires de B.

Le meilleur moyen de rendre cette expérience très brillante consiste à utiliser comme circuit inductif B l'inducteur d'une dynamo excitée en dérivation ayant un faible entrefer et par conséquent une très faible réluctance.

On choisira de préférence des lampes L à filaments très fins et dont l'échauffement est très rapide, par exemple des lampes de 110^{v}-3^{b}.

Sur une nouvelle Glugéidée parasite du Carcinus mænas;

Par M. Ch. PÉREZ.

J'ai fait récemment connaître, sous le nom de *Thelohania mænadis*, une Microsporidie, assez commune dans le Bassin d'Arcachon, et qui s'attaque aux muscles des Crabes, *Carcinus mænas* Pennant. Ces mêmes Crabes sont, avec une fréquence à peu près égale, infectés par une autre Glugéidée, à très petites spores (ovoïdes de 1 μ sur 1 μ,25), qui appartient sans doute au genre *Nosema*, mais que je m'abstiendrai de dénommer jusqu'à connaissance plus complète de son cycle évolutif.

Elle ne paraît avoir aucun rapport génétique avec la *Thelohania;* mais il est assez remarquable de constater que les deux parasites présentent exactement le même habitat d'élection ; qu'ils se généralisent dans toute la musculature du corps, en respectant uniquement le cœur qui est toujours indemne; que tous deux, arrivés à l'état de spores, donnent à la chair contaminée la même consistance, le même éclat blanc porcelané; si bien que seul un examen microscopique peut faire déterminer celui des deux que l'on a sous les yeux. Sur plusieurs milliers de crabes examinés jusqu'ici, je n'ai constaté qu'une seule fois la présence simultanée des deux parasites.

Au stade terminal de son évolution, le parasite à petites spores constitue, dans chaque faisceau musculaire, par l'accumulation massive de ces éléments, intégralement substitués au myoplasme, une sorte d'écorce finement grenue; et, par des prolongements issus de cette écorce, la masse des spores s'insinue entre les fibrilles jusque dans la profondeur du faisceau. Je n'ai pas réussi à observer un groupement des spores à l'intérieur de pansporoblastes; il s'agit donc sans doute d'un *Nosema.*

Chez certains Crabes, une blessure faite par exemple à une patte laisse échapper au lieu de sang une émulsion laiteuse tout à fait identique d'aspect à celle que j'ai signalée chez les individus en cours d'infection par la *Thelohania mænadis;* mais l'examen microscopique ne laisse déceler aucun stade évolutif de cette dernière espèce; outre les amœbocytes, dont beaucoup sont en dégénérescence, on ne voit qu'un pullulement extraordinairement dense de très petits corpuscules réfringents ($0\mu, 25$), arrondis ou ovales, de sorte que l'on croirait avoir affaire à une culture extrêmement abondante de microbes. Je crois, par analogie, que ces petits corpuscules doivent représenter des méronles ou de jeunes sporontes; mais l'extrême petitesse de leur taille rend difficile toute étude cytologique. A ce stade, les faisceaux musculaires sont encore indemnes; les parasites circulent librement avec le sang dans leurs intervalles. On peut se demander si chacun de ces individus parasitaires n'évolue pas isolément pour donner naissance à une spore unique. Ce serait un cas tout à fait nouveau pour le groupe des Microsporidies.

Les Crabes parasités ont souvent la carapace garnie d'organismes étrangers, le plus fréquemment des *Enteromorpha;* mais, comme je l'ai déjà signalé pour les *Thelohania*, il n'y a pas de castration para-

sitaire comparable à celle que peuvent produire les Crustacés parasites; du moins l'abdomen et les appendices ont-ils toujours leur forme normale, et les glandes génitales sont-elles en général assez normalement développées. Il est toutefois possible que les troubles, apportés par les Microsporidies dans la nutrition générale, retentissent parfois sur les ovaires, et empêchent la ponte. J'ai observé en particulier récemment (fin d'octobre) une femelle de Crabe dont le sang avait l'aspect laiteux que j'interprète comme l'indice d'une infection en cours par la Glugéidée à petites spores. L'ovaire, de taille volumineuse, présentait l'aspect général et la coloration orangée qui annonce une ponte prochaine; mais il était semé de petites granulations blanches que l'examen histologique montra être constituées par des ovules en voie de résorption phagocytaire par les cellules de leur follicule.

On peut penser que, chez ce Crabe, les ovules avaient pu se développer normalement, soit avant l'installation de la maladie parasitaire, soit pendant les débuts encore bénins de cette maladie; puis que le paroxysme de l'infection avait déterminé les phénomènes atrophiques. L'évolution des Microsporidies, bien que lente (certainement plusieurs semaines au moins), est cependant rapide par rapport à la durée d'existence du Crabe; on conçoit que de tels parasites, s'attaquant à un Crabe déjà adulte, ne puissent déterminer une castration complète.

Au contraire, l'infestation par des Crustacés parasites se fait généralement dans le tout jeune âge; on conçoit qu'elle entrave le développement encore inachevé des glandes génitales. Il mérite au reste d'être signalé que, du moins chez les Crabes d'Arcachon, la castration par la Sacculine est loin d'être aussi complète et aussi constante qu'on le croit généralement.

Séance du 8 décembre 1904.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Sur la préparation du chlorure de titane;

Par MM. Ém. VIGOUROUX et ARRIVAUT

Le chlorure de titane a été découvert par Georges, qui le formait en faisant passer un courant de chlore sec sur du prétendu titane métal-

lique. Mais ce procédé ne peut présenter, au point de vue de la préparation, qu'une importance purement théorique, attendu que c'est le chlorure de titane dont on a retiré, la plupart du temps, le pseudométal.

Les seules matières premières vraiment capables de concourir à la préparation, en grand, du chlorure de titane sont à chercher dans les minéraux fournis par la nature ou dans les produits que livre l'industrie.

Parmi les produits naturels utilisés jusqu'à ce jour, on peut citer en première ligne les différentes variétés d'anhydride titanique, le rutile en particulier, que l'on rencontre suffisamment pur et en assez grande abondance dans certains pays. En appliquant la méthode classique de Dumas, pour la chloruration des métaux dont les oxydes sont inattaquables par le chlore seul, c'est-à-dire en faisant agir cet élément sur un mélange intime d'anhydride titanique et de charbon, on peut former du chlorure en quantité suffisamment grande.

Ce procédé impose l'obligation de pulvériser le rutile, chose difficile, de l'utiliser exempt de toute impureté, autant que possible, afin d'éviter la formation simultanée de chlorures étrangers qui non seulement entraîneraient de grandes pertes de chlore, mais qui encore, en se condensant, ne tarderaient pas à obstruer les appareils. On pourrait l'épurer, il est vrai, de façon à le transformer en anhydride titanique à peu près pur, mais, outre que cette épuration exigerait beaucoup de temps, il n'en faudrait pas moins le mélanger avec le charbon, en constituer des boulettes avec de l'huile ou du sirop de sucre, les calciner ensuite, opérations qui nécessiteraient un travail long et fastidieux. De plus, ces boulettes tiennent beaucoup de place dans les tubes où doit s'opérer leur transformation; la réaction, prompte au début, ne tarde pas à devenir languissante, de sorte que l'on consomme du chlore en pure perte et que le chlorure de titane engendré, se trouvant dilué et dans le chlore inutilisé, d'une part, et dans l'oxyde de carbone formé, d'autre part, la condensation du chlorure de titane devient de plus en plus difficile, à tel point que l'on ne recueille bientôt plus que de faibles quantités de chlorure.

Nous nous sommes affranchis de ces différents inconvénients en faisant choix, comme matière première, d'un produit assez courant dans le commerce actuellement: le ferrotitane, alliage que certains fabricants livrent à une teneur qui atteindrait jusqu'à 55 p. 100. Nous avons fait réagir le chlore de trois façons différentes.

Premier mode opératoire. — Nous traitons le ferrotitane tel que le produit le commerce et nous le soumettons directement à l'action du chlore, après l'avoir légèrement concassé, s'il y a lieu. A cet effet, nous l'introduisons dans un tube en porcelaine que nous chauffons dans un four Mermet, après l'avoir fait traverser par un courant de chlore pur et sec. Dès le rouge sombre, l'attaque commence avec incandescence, les chlorures se forment, et celui de fer se solidifie dans les régions les plus proches du foyer, qui doivent être assez larges pour ne pas s'obstruer. Le chlorure de titane, plus volatil, se liquéfie plus loin, d'abord dans un ballon en verre exposé à l'air, puis dans un serpentin entouré d'eau, qui lui fait suite.

Ce procédé très simple, très expéditif, nous a donné de bons résultats. On peut objecter, toutefois, que le chlorure de fer présente l'inconvénient: 1° d'obstruer les conduits de dégagement, ce qu'il est facile d'éviter en débouchant, de temps en temps, avec un ringard en verre; 2° de retenir une certaine quantité de chlorure de titane qui l'imprègne. Aussi préférons-nous le procédé suivant.

Second mode opératoire. — Nous éliminons la majeure partie du fer, au préalable. Le ferrotitane, finement pilé, est traité par l'acide chlorhydrique étendu; beaucoup de fer entre en dissolution et il reste, comme résidu, une substance très lourde, à reflets mordorés, qui est considérablement enrichi en titane. Un peu d'anhydride titanique la souille, mais, par lévigation, il est facile de l'en séparer.

Ce nouveau produit, lavé et séché, qui est très chargé de titane (80 à 90 p. 100), est utilisé, comme matière première, pour la préparation du chlorure. En raison de sa grande densité, on peut, dans un tube de porcelaine de 45 millimètres de diamètre, et dans une seule opération journalière, en traiter plus de 600 grammes, ce qui a amené des rendements quotidiens de 1,500 grammes à 1,800 grammes de chlorure brut. Il reste dans le tube, après l'opération, un résidu d'anhydride titanique, très faible généralement, que l'on utilise de la façon suivante.

Troisième mode opératoire. — Tous les résidus renfermant de l'anhydride titanique, formé soit dans la nacelle, soit dans l'attaque du ferrotitane par l'acide chlorhydrique, sont réunis, au bout d'un grand nombre de fois, lavés à l'acide chlorhydrique et séchés fortement,

opérations qui ont pour effet de donner de l'anhydride titanique à peu près pur. Ce dernier est ensuite transformé en chlorure par le procédé de Dumas.

Purification du chlorure de titane brut. — Le liquide ainsi préparé est toujours coloré en rouge par du chlorure ferrique ; mais, nos expériences nous ayant montré que sa solubilité était très faible dans le chlorure de titane, nous avons pu en séparer la majeure partie par filtration. Le liquide filtré ne présente plus qu'une coloration d'un jaune orangé, due à la présence du chlore libre et du chlorure ferrique en faible quantité. De simples distillations fractionnées, sans digestion préalable de mercure ou d'un autre métal dans ce chlorure, nous ont fourni un corps tout à fait pur, complètement incolore, exempt de chlore libre, de chlorure de fer, de chlorure de silicium et bouillant à une température très voisine de 136°.

Sur l'élimination de l'arsenic organique ingéré à l'état de méthylarsinate de soude;

Par M. BARTHE.

On savait que l'arsenic organique ingéré à l'état d'acide cacodylique était absorbé avec une grande facilité et éliminé à cet état par les urines. MM. H. Imbert et Badel ont vérifié ce fait. M. Mouneyrat a étudié de son côté l'élimination du méthylarsinate de soude. Ses conclusions ont été que l'arsenic ingéré sous cette forme n'avait pas de tendance à s'emmagasiner dans les organes et que, quelle que soit la dose ingérée, l'organisme n'en retient qu'une très faible partie qui est elle-même éliminée par l'urine au bout de trente jours. Il restait néanmoins à démontrer que les organes d'un individu qui avait été soumis pendant longtemps à la médication arrhénique ne localisaient pas d'arsenic et que ce métalloïde disparaissait entièrement de l'organisme après un certain temps.

M. Barthe a eu l'occasion d'analyser à ce point de vue les organes d'un phtisique qui pendant huit mois a absorbé 7 grammes environ de méthylarsinate de soude, et qui mourut six mois environ après

la dernière absorption de ce médicament. Le cœur, les reins, le cerveau, le foie ne renfermaient pas d'arsenic.

La recherche du poison a été faite en tenant compte des observations présentées dernièrement par MM. A. Gautier et G. Bertrand pour la conduite de l'appareil de Marsh.

Les conclusions des analyses faites par M. Barthe ont une très grande importance au point de vue de la toxicologie.

Séance du 22 décembre 1904

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Phagocytose et Lyocytose;

Par M. CH. PÉREZ.

On assiste actuellement, entre ceux qui étudient les atrophies et les résorptions cellulaires, à une querelle toute semblable à celle qui divisait récemment encore les bactériologistes : deux camps étaient en présence, dont l'un tenait pour la dissolution humorale des microbes, pour les propriétés bactéricides des liquides de l'organisme réfractaire ou immunisé ; l'autre soutenait que le processus essentiel de destruction des microbes est la digestion intracellulaire par les phagocytes ; et les preuves accumulées par Metchnikoff ont fini par emporter la conviction que seule cette dernière thèse a pour elle la réalité expérimentale.

De même, pour les résorptions cellulaires, pour les atrophies qui accompagnent par exemple les phénomènes de métamorphose, en opposition avec les partisans de la phagocytose, se dressent ceux de la lyocytose, de la dissolution humorale des cellules par des diastases circulant dans les liquides de l'organisme. Et l'on voit dans des articles récents, publiés par des Revues de vulgarisation, et qui semblent par là même se réclamer d'un caractère de mise au point impartiale, la lyocytose considérée comme un fait bien établi, comme un processus physiologique incontestable, dont la phagocytose ne serait qu'un cas très particulier.

Je crois utile de faire remarquer que, introduit pour la première fois

dans la terminologie histologique par Anglas, à l'occasion d'une interprétation manifestement erronée des faits, le mot de lyocytose a cependant eu quelque fortune ; et la croyance au processus lyocytaire s'est installée dans beaucoup d'esprits, surtout à la faveur d'idées préconçues.

On est parti de cette notion, que les phagocytes ne pouvaient sans doute pas s'attaquer d'emblée à des cellules en parfait état d'intégrité physiologique, mais uniquement à des cellules mourantes, malades, ou tout au moins déjà débilitées. De là à admettre que cette débilitation doit être visible, doit s'accuser dans les préparations par des signes cytologiques manifestes, il n'y a qu'un pas; — mais il est hasardeux. Et l'on doit au contraire être persuadé que le chimiotactisme des phagocytes peut être un réactif de la débilitation des cellules infiniment plus précis et plus sensible qu'aucun de nos procédés d'investigation cytologique.

En fait, on attend encore une démonstration péremptoire de dissolution extracellulaire, de résorption humorale d'un organe. Et, pareille atrophie fût-elle bien établie pour une cellule, qu'on pourrait encore croire à une autolyse, tout autant qu'à une lyocytose, qu'à une dissolution extracellulaire par des diastases, dont il serait, semble-t-il, actuellement impraticable de démontrer la circulation dans les humeurs.

Au contraire, les cas sont tous les jours plus nombreux, de résorptions où le rôle exclusif de la phagocytose est incontestable, où l'on ne se trouve pas réduit à de pures considérations théoriques, mais où la démonstration peut s'étayer sur des phénomènes figurés, qui sautent aux yeux dans des préparations bien faites, et rendent en quelque sorte tangible, dans toutes ses étapes successives, le processus seul vraiment général de la résorption intracellulaire.

Séance du 5 janvier 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Le vote sur la candidature de M. Duffour, professeur de physique au Lycée, présenté par MM. Barbarin et Vèzes, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Séance du 19 janvier 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

M. Duffour, professeur au Lycée, présenté par MM. Barbarin et Vèzes, est élu membre titulaire.

Sur les formules de Sylvester;

Par M. H. PADÉ.

Considérons une série de Taylor quelconque

$$f(x) = S_0 + S_1 x + S_2 x^2 + \dots + S_p x^p + \dots,$$

et, regardant une lettre S affectée d'un indice négatif comme représentant zéro, posons

$$T_p = S_p + x T_{p+1}, \qquad [T_0 = f(x)]$$
$$\mathfrak{T}_p = S_p - x S_{p+1};$$

soit encore, μ et ν désignant deux entiers positifs ou nuls :

$$\Delta_{\mu\nu}(S) = \begin{vmatrix} S_\nu & \dots & S_{\nu-\mu+1} \\ \vdots & & \vdots \\ S_{\nu+\mu-1} & \dots & S_\nu \end{vmatrix};$$

alors, *le dénominateur* $V_{\mu\nu}$ *et le reste* $R_{\mu\nu}$ *de la réduite* (μ, ν), *supposée normale, de* $f(x)$, *définis par les conditions :*

$$V_{\mu\nu} f(x) - U_{\mu\nu} = x^{\mu+\nu+1} R_{\mu\nu}(x), \qquad V_{\mu\nu}(o) = 1,$$

seront donnés par les formules

$$\Delta_{\mu\nu}(S).\ V_{\mu\nu} = \Delta_{\mu\nu}(\mathfrak{T}),$$
$$\Delta_{\mu\nu}(S).\ R_{\mu\nu} = (-1)^\mu \Delta_{\mu+1,\nu+1}(T).$$

Si l'on applique ces formules au cas où $f(x)$ est une fraction rationnelle, savoir

$$f(x) = c_0 + c_1 x + \dots + c_{n-m} x^{n-m} + \frac{M_1}{1-\alpha_1 x} + \dots + \frac{M_m}{1-\alpha_m x},$$

on aura, en suposant $\nu - \mu \geq n - m$, et désignant par $\varphi(x)$ le dénominateur $(1 - \alpha_1 x)(1 - \alpha_2 x) \ldots (1 - \alpha_m x)$:

$$V_{\mu\nu} = \frac{\sum M_1 \ldots M_\mu (\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)^{\nu-\mu+1} \Delta^2(\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)(1-\alpha_1 x) \ldots (1-\alpha_\mu x)}{\sum M_1 \ldots M_\mu (\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)^{\nu-\mu+1} \Delta^2(\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)},$$

$$R_{\mu\nu} = \frac{1}{\varphi(x)} \times \frac{\sum M_1 \ldots M_{\mu+1} (\alpha_1 \ldots \alpha_{\mu+1})^{\nu-\mu+1} \Delta^2(\alpha_1 \ldots \alpha_{\mu+1})(1-\alpha_{\mu+2} x) \ldots (1-\alpha_m x)}{\sum M_1 \ldots M_\mu (\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)^{\nu-\mu+1} \Delta^2(\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)};$$

dans ces formules, $\Delta(\alpha_1 \ldots \alpha_\mu)$ désigne le produit

$$(\alpha_2 - \alpha_1)(\alpha_3 - \alpha_1) \ldots (\alpha_\mu - \alpha_1)(\alpha_3 - \alpha_2)(\alpha_4 - \alpha_2) \ldots (\alpha_\mu - \alpha_{\mu-1});$$

et les sommes sont obtenues en remplaçant, dans les termes écrits, les indices 1, 2, ... μ, ou 1, 2, ... $\mu + 1$, par toutes les combinaisons μ à μ, ou $\mu + 1$ à $\mu + 1$, des indices 1, 2, ... m.

En supposant que μ, ν soient les coordonnées rectilignes rectangulaires d'un point, on trouve la région du plan où ces formules sont applicables en menant par le point (m, n) la parallèle à la bissectrice des axes jusqu'à sa rencontre avec l'un d'eux, et, par le même point, la parallèle à l'axe des y. La région limitée par l'axe des y, l'axe des x (s'il y a lieu) et ces deux droites, les points situés sur la seconde d'entre elles étant exclus, est celle où doit être le point (μ, ν).

Les formules de Sylvester pour l'expression des polynômes qui se présentent dans l'application du théorème de Sturm se déduisent, comme cas très particulier, de la formule qui donne $R_{\mu\nu}$. On les obtient en supposant que la fraction rationnelle $f(x)$ soit simplement

$$f(x) = \frac{1}{1-\alpha_1 x} + \frac{1}{1-\alpha_2 x} + \ldots + \frac{1}{1-\alpha_m x},$$

et appliquant la formule qui donne $R_{\mu\nu}$ au cas où le point (μ, ν) se trouve sur la portion du contour de la région, précédemment définie, qui est parallèle à la bissectrice de l'angle des axes.

Sur quelques composés ammoniés complexes du Palladium;

Par M. H. LOISELEUR.

Dans un travail sur le palladium publié en 1867 (*Chemical News*, t. XVI, p. 53), Croft annonce qu'en faisant agir l'ammoniaque sur le palladosulfocyanate de potassium il a pu obtenir un sel d'un rouge brun, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui se forme également par l'action du sulfocyanure de potassium sur le chlorure de palladoammonium, et auquel il attribue, sans donner aucune analyse, la formule $Pd\,(AzH^3)^2\,(CyS)^2$.

Dans mes recherches sur les dérivés sulfocyaniques du palladium, j'ai été amené à reprendre cette expérience et à faire l'étude des composés qui se forment suivant les doses d'ammoniaque employées. J'ai pu ainsi obtenir le sulfocyanate de palladoammonium et le sulfocyanate de palladodiammonium, que j'ai analysés et dont j'ai déterminé quelques propriétés. A cette étude, je joindrai celle du palladosulfocyanate d'ammonium.

Sulfocyanate de Palladoammonium. — Si dans une solution froide de palladosulfocyanate de potassium on verse, goutte à goutte, de l'ammoniaque diluée, on constate que la liqueur rouge se décolore, en même temps que se dépose un précipité couleur rose chair, formé, lorsqu'on le regarde au microscope, de fines aiguilles cristallines, enchevêtrées et très peu colorées, agissant sur la lumière polarisée. L'eau mère conserve simplement une très légère coloration jaune.

En ajoutant un grand excès d'ammoniaque à une partie du précipité, on constate qu'il se dissout en donnant un liquide incolore.

Si on verse de suite dans la solution rouge de palladosulfocyanate de l'ammoniaque concentrée en excès, la liqueur se décolore instantanément sans qu'il y ait trace de précipitation.

Ce liquide incolore se tinte en jaune clair lorsqu'on l'évapore à l'étuve; il prend la même coloration que l'eau mère de l'expérience précédente. C'est également la teinte que prend l'eau de lavage des cristaux primitifs.

Si on évapore à sec ces différents liquides on obtient les mêmes cristaux, rouge brun, dont l'analyse conduit à la formule $Pd(AzH^3)^2(CAzS)^2$.

ANALYSE

	Trouvé	Calculé
Pd.	40,38	41,36
AzH^3.	13,07	13,27
S.	34,73	34,25

C'est donc le sulfocyanate de palladoammonium. C'est un sel peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. L'ammoniaque le dissout en donnant un liquide incolore.

A chaud, l'acide sulfurique le décompose et laisse un résidu de palladium métallique, ce qui permet de doser cet élément dans ce sel.

Sulfocyanate de Palladodiammonium. — Par analogie avec ce qui se produit pour l'oxalate de palladoammonium, il était à présumer que l'action de l'ammoniaque sur le sulfocyanate de palladoammonium a pour effet de le transformer en une solution incolore de sulfocyanate de palladodiammonium, peu stable, décomposable par la chaleur.

En évaporant à froid, dans une atmosphère de gaz ammoniac, cette solution incolore, on obtient, en effet, des cristaux d'un blanc jaunâtre, se décomposant en gaz ammoniac et en cristaux bruns de sulfocyanate de palladoammonium, dès qu'on les expose à l'air. Leur composition correspond à la formule $Pd(AzH^3)^4(CAzS)^2$.

ANALYSE

	Trouvé	Calculé
AzH^3.	23,33	23,47

Le peu de stabilité de ce sel et la difficulté de se le procurer ne m'a pas permis de doser les autres éléments. Mais, vu son mode de formation et son mode de décomposition, le dosage du gaz ammoniac suffit pour l'établissement de sa formule.

Palladosulfocyanate d'Ammonium. — Le palladosulfocyanate d'ammonium s'obtient en faisant agir l'une sur l'autre deux solutions concentrées et chaudes d'une molécule de chloropalladite d'ammonium pour quatre de sulfocyanate d'ammonium. Il se forme tout

d'abord un précipité blanc jaunâtre qui se dissout lorsqu'on ajoute un excès de sulfocyanure d'ammonium en donnant une belle liqueur d'un rouge grenat.

Après évaporation, poussée assez loin, de ce liquide, il se précipite deux sortes de cristaux :

1° Des cristaux incolores d'aspect cubique de chlorure d'ammonium ;

2° Des aiguilles rougeâtres, agissant sur la lumière polarisée, de palladosulfocyanate d'ammonium.

Les cristaux de chlorure d'ammonium se déposent tout d'abord ; il suffit de les séparer de l'eau mère pour obtenir, par une nouvelle cristallisation dans le dessiccateur à chaux vive, de gros cristaux prismatiques rouges de palladosulfocyanate d'ammonium de formule $Pd(CAzS)^4(AzH^4)^2$.

ANALYSE

	Trouvé	Calculé
Pd.	28,03	28,30
AzH^3.	9,04	9,10
S.	34,73	34,25

La réaction se fait donc suivant l'équation.

$$PdCl^4(AzH^4)^2 + 4(AzH^4)CAzS = Pd(CAzS)^4(AzH^4)^2 + 4AzH^4Cl.$$

Le palladosulfocyanate d'ammonium est un sel rouge, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est décomposable par la chaleur. Il donne un dépôt de palladium métallique par l'action à chaud de l'acide sulfurique.

Séance du 2 février 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Sur une « Glugea » nouvelle parasite de « Balanus amaryllis » ;

Par M. Ch. PÉREZ.

Le *Balanus amaryllis* Darwin est assez commun dans le golfe Persique, fixé sur des coquilles diverses, par les fonds de quelques brasses où pullulent les Huîtres perlières (banc Râk-es-Zakoum, bancs

voisins de l'île Arzana, etc.). J'ai, à plusieurs reprises, récolté des individus de cette espèce dont la cavité générale était envahie à dose massive par les kystes d'une Microsporidie. Ces kystes, blancs, sphériques, de 1 à 2 millimètres de diamètre, étaient surtout abondants dans les régions comprises entre le manteau et le test (base et muraille), et où sont normalement logées les glandes femelles; ils remplissaient de leur accumulation presque tout l'espace, ne laissant plus entre eux que des vestiges des tissus propres de la Balane.

Je n'ai pas fait d'étude à l'état frais de ce parasite, dont je m'étais borné à constater la nature; mais des coupes pratiquées sur du matériel convenablement fixé m'ont permis de déterminer les faits essentiels de son évolution. A l'intérieur d'une mince enveloppe conjonctive réactionnelle appartenant à l'hôte, chaque kyste présente une écorce protoplasmique à nombreux noyaux polymorphes et bourgeonnants, dont les plus volumineux atteignent environ 20 μ. C'est la partie végétative du parasite. De ces noyaux végétatifs en voie de bourgeonnement continuel se détachent de petits noyaux, qui émigrent vers la limite interne de la couche protoplasmique, et s'entourant eux-mêmes d'un peu de cytoplasme, se transforment ultérieurement en une spore. Toute la partie centrale du kyste est remplie par l'accumulation très dense de ces spores dont le nombre augmente progressivement. Les spores mûres, à peu près sphériques, ont environ 1 μ, 5.

Cette description sommaire suffit à faire reconnaître un mode évolutif tout analogue à celui de la *Glugea anomala* Mon., parasite des Épinoches (Thélohan, Stempell); et il est intéressant de constater une pareille analogie de cycle évolutif chez deux parasites dont les hôtes sont zoologiquement aussi éloignés que l'Épinoche et la Balane. Cette considération permet de penser que parmi les nombreuses Microsporidies dont les spores seules ont été signalées, et rapportées par les auteurs soit au genre *Nosema,* soit au genre *Glugea,* considérés comme synonymes, il doit y avoir un groupe naturel de formes, caractérisées par la sporulation successive à l'intérieur d'un volumineux trophozoïte à noyaux bourgeonnants, et auxquelles il conviendrait de réserver exclusivement le nom générique de *Glugea* (Thélohan, 1891).

Je donnerai au parasite de *Balanus amaryllis* le nom de *Glugea Stempelli,* le dédiant à M. W. Stempell, dont les travaux récents ont étendu d'une manière si intéressante nos connaissances sur les Microsporidies.

Une curiosité géométrique;

Par M. BARBARIN.

Dans le tome IX des œuvres complètes de Christiaan Huygens, à la page 152, se trouve une lettre adressée au physicien par von Tschirnhaus. La lettre n'est curieuse que parce qu'elle est accompagnée d'une feuille détachée sur laquelle von Tschirnhaus a dessiné une courbe algébrique fermée assez complexe à 25 points doubles, dont 7 sur un axe de symétrie et 18 de part et d'autre de cet axe. Von Tschirnhaus s'est borné à la suscription latine :

Genuinus Situs Curvæ cujusdam geometricæ, sans ajouter aucune indication sur la nature de sa courbe, à laquelle aucune autre allusion n'est plus faite.

Probablement faut-il voir dans l'envoi de ce dessin à Huygens un exemple de la coutume, très répandue parmi les savants du XVIIe siècle, de se proposer, en guise de défi, des problèmes parfois singuliers. La lettre de von Tschirnhaus porte la date du 12 mai 1687 ; il y avait peu d'années que Pascal avait fait connaître sa célèbre courbe appelée *limaçon* qui, entre autres propriétés, jouit de la suivante : Soit A un point donné sur un cercle ; si d'un point M du limaçon on mène la tangente MT au cercle, MT est moyenne proportionnelle entre MA et une longueur donnée. Or la courbe de von Tschirnhaus procède évidemment du limaçon qui en forme la contexture fondamentale ; son auteur a peut-être cédé à la tentation de compliquer à plaisir cette contexture pour la rendre plus indéchiffrable. Cette hypothèse n'a rien d'invraisemblable, car si l'on prend quatre cercles de diamètres OA, BC, DE, FG suivant la même droite, et si l'on cherche le lieu géométrique du point M tel que le produit des quatre tangentes menées de ce point soit moyen proportionnel entre les sept distances MA, MB... MG et une longueur donnée, on trouve une courbe du 16e degré de forme toute semblable à celle de von Tschirnhaus, et ayant les points A B... G doubles.

Séance du 19 février 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

M. le Président fait part à la Société de la mort de M. Raulin, professeur honoraire à la Faculté des Sciences, membre fondateur de la Société.

M. Fallot, professeur de Géologie à la Faculté des Sciences, a accepté la mission de faire une notice sur les travaux de M. Raulin, notice qui sera insérée dans l'un des prochains volumes de la Société.

Le vote sur la candidature de M. Esclangon, maître de conférences à la Faculté des Sciences, présenté par MM. Barbarin et Vèzes, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Séance du 2 mars 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

M. Esclangon, maitre de conférences à la Faculté des Sciences, présenté par MM. Barbarin et Vèzes, est élu membre titulaire.

Sur un point de la théorie classique du pendule sphérique;

Par M. H. PADÉ.

Soit l la longueur du pendule; r, θ, z les coordonnées semi-polaires du point M, l'axe des z étant vertical vers le nadir. La masse du point étant supposée égale à l'unité, on a les équations :

$$(1)\quad \begin{cases} r^2\dfrac{d\theta}{dt} = \mathrm{C}, \\ v^2 = 2gz + h, \\ r^2 + z^2 = l^2. \end{cases}$$

On en tire cette relation entre t et z

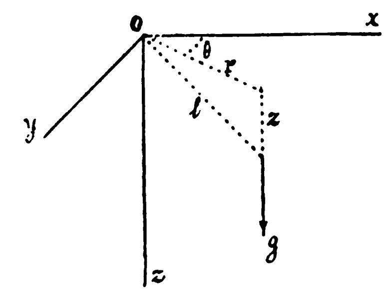
(2) $$dt = \pm \frac{l\,dz}{\sqrt{\varphi(z)}},$$

où

$$\varphi(z) = (2gz + h)(l^2 - z^2) - C^2.$$

L'équation $\varphi(z) = 0$ a toujours deux racines comprises entre $-l$ et $+l$; supposons ces racines, que nous désignerons par α et β, $\beta < \alpha$, *distinctes.*

Si, pour fixer les idées, nous supposons qu'à l'instant initial, $\frac{dz}{dt}$ soit positif; au bout d'un temps fini, le point atteindra le parallèle $z = \alpha$, et sa vitesse V sera alors horizontale, car $\frac{dz}{dt}$ sera nul. La question que nous voulons examiner est de *savoir si le point va continuer de décrire ce parallèle ou le quitter.* Dans les traités classiques, on se borne à *affirmer* qu'il le quitte, sans en donner une démonstration suffisante.



Pour faire cette démonstration, il suffit de constater que les conditions, dans lesquelles le point se trouve quand il atteint le parallèle, ne lui permettent pas de continuer à le décrire :

Soit R le rayon de ce parallèle. On a, d'après (1) :

(3) $$\left\{\begin{aligned} RV &= C, \\ V^2 &= 2g\alpha + h, \\ R^2 + \alpha^2 &= l^2. \end{aligned}\right.$$

En éliminant R et V, on trouve la relation $\varphi(\alpha) = 0$.

Maintenant, si le point décrit le parallèle, il le fera avec une vitesse constante, puisque sa cote est alors constante; sa force d'inertie sera constante et égale à $\frac{V^2}{R}$, et l'on trouve immédiatement, en exprimant qu'il y a équilibre entre cette force d'inertie centrifuge, la pesanteur g et la réaction de la surface, la relation nécessaire

$$V^2 = \frac{gR^2}{\alpha} = \frac{g(l^2 - \alpha^2)}{\alpha}.$$

En tenant compte de la deuxième des relations (3), on a ainsi la condition

$$g(l^2 - \alpha^2) - (2g\alpha + h)\alpha = 0,$$

ou

$$\varphi'(\alpha) = 0.$$

Or, α n'est pas une racine double de l'équation $\varphi(z) = 0$; il s'ensuit que le point quittera nécessairement le parallèle $z = \alpha$ pour remonter vers le parallèle $z = \beta$.

La méthode s'applique dans un grand nombre de problèmes de mécanique et de physique, où se présente la même circonstance d'indétermination que nous venons d'examiner.

Séance du 16 mars 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Préparation des résinates par électrolyse;

Par M. VÈZES.

I. L'industrie emploie depuis quelques années d'assez grandes quantités de colophane sous forme de résinates métalliques : ce sont les sels métalliques des acides résiniques, qui, avec une petite quantité de matière neutre (résène), constituent la colophane. C'est ainsi que les résinates de plomb et de manganèse sont employés comme siccatifs dans les vernis gras; ceux de zinc et d'aluminium, comme bases de certaines laques; ceux d'aluminium, plomb, fer, chrome, cobalt, cadmium, comme matière première de certaines couleurs, dites lustres, employées pour la décoration de la porcelaine. Tous ces résinates sont insolubles dans l'eau, les acides résiniques, comme les acides gras supérieurs, ne donnant de sels solubles qu'avec les bases alcalines.

Ces résinates s'obtiennent par deux procédés distincts : par voie sèche et par voie humide.

Dans le premier cas, on chauffe la colophane fondue au contact de

l'oxyde métallique jusqu'à ce que celui-ci se combine aux acides résiniques et donne une masse liquide homogène de résinate fondu. C'est ainsi qu'on prépare le résinate de plomb en chauffant la colophane avec de la litharge; celui de manganèse en la chauffant avec du bioxyde de manganèse naturel ou avec des oxydes ou hydrates d'oxydes du même métal, préparés par précipitation. Mais la combinaison de ces oxydes avec la colophane ne se produit qu'à température assez élevée (au delà de 200°), c'est-à-dire dans des conditions où la colophane commence à se décomposer avec dégagement de produits volatils, et où elle est particulièrement apte à se colorer en absorbant l'oxygène de l'air. Si donc on atteint une température suffisante pour assurer la dissolution complète de l'oxyde métallique, on perd de la colophane et on obtient un résinate trop coloré. Si au contraire on veut éviter cet inconvénient en opérant à température un peu moins élevée, on ne dissout qu'incomplètement l'oxyde, et l'on a, à la place de la combinaison cherchée, un mélange hétérogène d'oxyde métallique et de colophane libre.

On peut, il est vrai, abaisser assez notablement la température de réaction en remplaçant les oxydes métalliques par des sels dont l'acide soit volatil et facile à éliminer : il y aura alors déplacement de cet acide par les acides résiniques. Nous avons indiqué, il y a quelques années déjà (1), que l'acétate de manganèse se prêtait particulièrement bien à cette réaction : sa transformation en résinate par voix sèche se produit à une température inférieure à 150°. Il en est de même des autres acétates des métaux lourds, qui peuvent également être employés pour la préparation des résinates correspondants, sans perte de métal à l'état d'oxyde non combiné. Malheureusement les acétates sont des sels relativement chers; et si l'acide acétique dégagé dans la réaction peut être récupéré et employé à la préparation de nouvelles quantités d'acétate (en partant de l'oxyde ou du carbonate correspondant, par exemple), c'est à la condition d'employer pour la saturation de la colophane un appareil assez compliqué.

La préparation des résinates par voie humide (résinates précipités) consiste à dissoudre la colophane dans une lessive de soude, de manière à obtenir une solution concentrée de résinate alcalin (savon

(1) Rapport sur le fonctionnement du Laboratoire de Chimie appliquée à l'industrie des résines, année 1901-1902, p. 14.

de résine), puis à produire une double décomposition entre cette solution et un sel métallique approprié (azotate ou acétate de plomb, chlorure de manganèse, sulfate d'aluminium, sulfate de zinc, etc.). Après un repos suffisant, le résinate précipité est séparé de son eau-mère par décantation de cette dernière, puis on le lave, on l'essore et on le dessèche. Cette méthode est compliquée par les nombreuses opérations qu'elle exige, dispendieuse par les produits qu'elle met en œuvre (lessive de soude, sels métalliques); elle fournit des sous-produits (sels de sodium) qui ne peuvent être récupérés et utilisés qu'après une concentration coûteuse. Elle présente en outre l'inconvénient d'exiger un dosage très exact des substances employées : par exemple, la quantité de lessive nécessaire pour la préparation du savon résineux devra correspondre exactement à l'acidité de la colophane mise en œuvre, sinon ce savon contiendra un excès d'alcali, et donnera par double décomposition un résinate métallique mélangé de l'hydrate d'oxyde correspondant; de même, la double décomposition devra porter sur des solutions exactement équivalentes de savon résineux et de sel métallique, si l'on veut éviter toute perte de l'un ou de l'autre des deux corps réagissants. En revanche, la méthode par voie humide, bien conduite, fournit un produit assez pur, ne contenant ni excès de colophane, ni oxyde métallique non combiné, très divisé et, par suite, après dessiccation, facile à dissoudre sans le concours de la chaleur, dans l'huile de lin, l'essence de térébenthine ou les autres dissolvants en usage pour la confection des vernis ou des laques.

Si l'on désigne par le symbole RH les acides résiniques de la colophane, les deux modes de préparation que nous venons de décrire peuvent se résumer par les équations suivantes, dans le cas, par exemple, de la préparation du résinate de plomb R^2Pb :

Méthode par voie sèche, production du résinate fondu :

$$2RH + PbO = R^2Pb + H^2O.$$

Méthode par voie humide, production du résinate précipité :

$$RH + NaOH = RNa + H^2O$$

et

$$2RNa + Az^2O^6Pb = R^2Pb + 2AzO^3Na$$

II. — L'électrolyse permet de constituer une méthode nouvelle qui paraît exempte des défauts des deux méthodes précédentes. C'est une méthode par voie humide, fournissant le résinate à l'état précipité, évitant par conséquent l'emploi d'une température élevée et l'oxydation qui en est la conséquence; d'autre part, elle évite les complications de la méthode par voie humide décrite plus haut; elle n'exige plus ni lessive de soude, ni sels métalliques coûteux, et le dosage exact des matières réagissantes s'y trouve réalisé d'une manière automatique par le passage même du courant.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse de préparer le résinate de plomb. On soumettra à l'électrolyse une solution très étendue (1 p. 100 environ) d'un sel de sodium choisi d'une façon telle, que le sel correspondant de plomb soit soluble (azotate, chlorate, p. ex.); on emploiera comme anode une lame de plomb, comme cathode une lame conductrice complètement entourée de colophane concassée en menus fragments. Cette lame sera soit en charbon, soit en un métal inattaquable par les solutions alcalines.

Le courant passant dans un tel système dédouble l'électrolyte (AzO^3Na, p. ex.) en ses ions : le passage de 2×96540 coulombs donne lieu au dédoublement de 2 mol. gr. d'azotate suivant l'équation

$$2AzO^3Na = \underset{\text{(Pôle positif)}}{2AzO^3} + \underset{\text{(Pôle négatif)}}{2Na}.$$

Au pôle positif se produit la dissolution de l'anode :

$$2AzO^3 + Pb = Az^2O^6Pb;$$

Au pôle négatif, l'eau est décomposée :

$$2Na + H^2O = 2NaOH + H^2,$$

et la soude obtenue dissout les fragments de colophane placés au contact de la cathode :

$$2NaOH + 2RH = 2RNa + 2H^2O$$

Le liquide électrolytique contient donc des quantités strictement équivalentes de savon de résine et d'azotate de plomb, formés respec-

tivement au voisinage des deux pôles; il suffira d'agiter le liquide pour que la précipitation du résinate se produise, restituant l'électrolyte primitif :

$$2RNa + Az^2O^6Pb = R^2Pb + 2AzO^3Na$$

La récolte, le lavage et la dessiccation du résinate s'effectueront ensuite, comme dans la méthode ordinaire par voie humide. Mais le lavage sera rendu ici beaucoup plus facile par ce fait que l'eau-mère qui baigne le résinate est une solution très diluée d'azotate alcalin, et non une solution concentrée comme dans le cas habituel.

On voit qu'une quantité limitée d'azotate de sodium permet de combiner ainsi des quantités illimitées de colophane et de métal. En n'envisageant que les matières premières consommées et les produits finaux obtenus, on résumera la méthode électrolytique par l'équation industrielle suivante :

$$2RH + Pb = R^2Pb + H^2$$

Le seul sous-produit qu'elle fournisse est l'hydrogène, qu'il est facile d'utiliser, ne fût-ce que comme combustible.

III. — Nous avons supposé, dans le raisonnement qui précède, que la soude caustique formée sur la cathode ne se répand dans l'éle lyte qu'après avoir été exactement saturée par la colophane. C'est là la condition essentielle du succès de la méthode électrolytique : si elle n'est pas remplie, le résinate obtenu est mélangé d'oxyde (ou hydrate d'oxyde) et n'est plus intégralement soluble dans ses dissolvants (huile de lin, essence de térébenthine, etc.).

Pour qu'elle soit remplie, il est nécessaire que la cathode soit entourée de tous côtés par une épaisseur suffisante de colophane suffisamment divisée. On peut, par exemple, la placer au milieu d'un sac en étoffe rempli de colophane concassée. Plus sera grande la distance moyenne D de la cathode aux parois du sac, et plus sera petit le diamètre moyen d des fragments de colophane, plus le liquide diffusé à travers les parois de ce sac sera voisin de la neutralité, et par suite plus le résinate qui en résulte sera exempt d'oxyde; il en sera totalement exempt, lorsque le rapport $\frac{D}{d}$ atteindra, dans toutes les directions autour de la cathode, une valeur suffisante.

Il convient donc d'étudier maintenant la façon dont varie la composition du résinate obtenu, lorsqu'on fait vatier la valeur du raport $\frac{D}{d}$.

L'étude du résinate peut être faite par deux procédés : on peut examiner s'il est complètement soluble dans ses dissolvants, par exemple, dans l'essence de térébenthine (à chaud), l'éther ou le chloroforme (à froid); on peut aussi y doser le métal et comparer la dose trouvée à celle que doit contenir le résinate théorique. La première méthode ne permet pas de se rendre compte si le résinate contient de la résine libre; la seconde peut masquer de même l'oxyde métallique non transformé. Il vaut mieux combiner les deux méthodes et doser séparément le métal dans le résinate total et dans le résidu insoluble qu'il peut abandonner dans ses dissolvants. On reconnaîtra alors le résinate théorique à ce qu'il contient la dose théorique de métal et à ce qu'il ne laisse aucun résidu insoluble.

La dose théorique de métal se calcule au moyen de l'acidité de la colophane employée. La colophane landaise ayant toujours une acidité voisine de 170 (en milligrammes de potasse pure KOH par gramme), on en déduit, pour le poids moléculaire moyen des acides résiniques dont elle est formée, la valeur

$$RH = \frac{56,16}{0,170} = 330,5$$

56,16 étant le poids moléculaire de la potasse pure. De ces acides résiniques, le résinate de plomb se déduit par la substitution de $1/2Pb = 103,45$ à $H = 1$; son demi-poids moléculaire est donc

$$1/2R^2Pb = 330,5 - 1 + 103,45 = 432,95,$$

et sa teneur en plomb est alors :

$$\frac{103,45}{432,95} = 23,9 \text{ p. } 100.$$

Ceci posé, l'application de la méthode électrolytique à des échantillons de colophane à différents degrés de division conduit aux résultats suivants.

Tant que le rapport $\frac{D}{d}$ est faible, on obtient des mélanges de résinate

et d'oxyde, de composition très variable avec les conditions de l'expérience, la température au voisinage de la cathode, l'agitation du bain électrolytique, etc. C'est ainsi que de la colophane grossièrement concassée en fragments de diamètre moyen $d = 10$ millimètres, placée autour de la cathode, dans un sac dont les parois étaient à une distance moyenne $D = 30$ millimètres de cette cathode, et pour laquelle par conséquent le rapport $\frac{D}{d}$ était de 3 environ, a donné des produits où la teneur en plomb variait de 30 à 50 p. 100, et qui, aux essais de dissolution, abandonnaient d'abondants résidus insolubles. Au contraire, avec de la colophane finement concassée ($d = 1$ millimètre environ, $D = 20$ millimètres au moins), on obtient des produits de composition très voisine du résinate théorique (22 à 23 p. 100 de plomb), solubles sans résidu sensible, et remplissant par conséquent les conditions qu'exige l'industrie. Nous admettrons donc que pour donner de bons résultats, la méthode électrolytique doit être appliquée dans des conditions telles que le rapport $\frac{D}{d}$ soit au moins égal à 20.

La colophane étant électriquement isolante, la résistance électrique de l'électrolyte au voisinage de la cathode croît évidemment avec le rapport $\frac{D}{d}$: plus ce rapport est élevé, plus le résinate obtenu est voisin du résinate théorique, mais aussi plus le liquide s'échauffe; si la température, autour de la cathode, s'élève au point d'atteindre 80°, les fragments de colophane se ramollissent, se soudent les uns aux autres et, tendant à isoler la cathode, font baisser sensiblement l'intensité du courant. Il importe donc d'empêcher cet échauffement : on y parvient aisément en employant comme cathode la paroi extérieure d'un récipient métallique (tube, caisse, etc.) constamment parcouru par un courant d'eau froide. Pour la même raison, il importe aussi d'éviter une trop forte densité de courant à la cathode : il est bon de ne pas dépasser un ampère par décimètre carré. Ces deux conditions étant remplies (refroidissement de la cathode, faible densité cathodique du courant), l'électrolyse peut être poursuivie pendant plusieurs heures sans que l'on constate d'échauffement excessif du liquide cathodique, ni de variation de sa résistance.

Dans ces mêmes conditions, le rendement de l'opération est des plus satisfaisants, pourvu que l'électrolyte soit suffisamment étendu

(une solution à 1 p. 100, comme nous l'avons déjà indiqué, suffit parfaitement), et que la densité du courant à l'anode ne soit pas excessive (un ampère par décimètre carré, par exemple). Si l'on détermine en effet la perte de poids subie par l'anode, c'est-à-dire le poids de métal dissous, ainsi que la quantité d'électricité qui a traversé le circuit (au moyen d'un ampèreheuremètre), on constate que la quantité de plomb disparue à l'anode est sensiblement celle que permet de calculer la loi de Faraday, soit $3^{gr}85$ par ampèreheure. La différence de potentiel nécessaire pour l'attaque du plomb dans ces conditions n'étant que de $1^{volt}4$, comme l'ont montré C. F. Burgess et C. Hambuechen (*Trans. of the Amer. Electroch. Soc.*, t. III, p. 310), la quantité de plomb dissoute par wattheure est de $\frac{3,85}{1,4} = 2^{gr}75$; la quantité de résinate obtenu sera donc de $\frac{2,75 \times 100}{23,9} = 11^{gr}5$, ce qui correspond à plus de 8 kilogrammes par cheval-heure.

Régulateur de trompe à mercure;

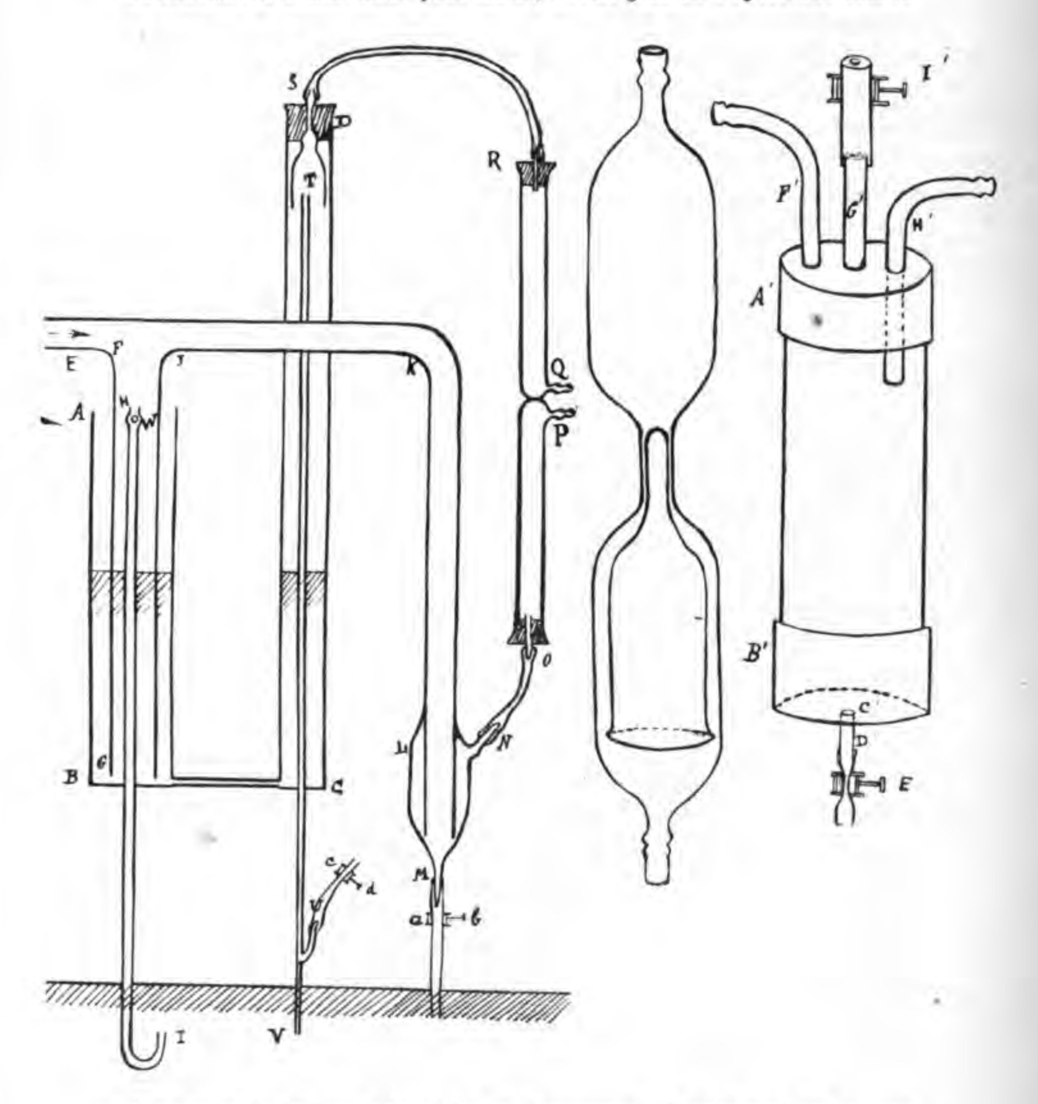
Par M. O. MANVILLE.

Tous les physiciens et chimistes qui ont eu à se servir de trompes à mercure pour faire le vide connaissent les inconvénients que présentent ces instruments. Robinets mal rodés, vapeurs provenant du graissage des robinets, caoutchouc se sulfurant, tubes courbés dans la concavité desquels se logent des bulles gazeuses, chutes très fragiles, remontage pénible du mercure, etc.

En 1898, MM. Berlemont et Jouard publièrent un nouveau modèle de trompe à mercure où ils s'étaient attachés surtout à faire disparaître la plupart des inconvénients que nous venons de signaler, mais ce nouvel appareil ne remplissant pas encore les conditions voulues, ils publièrent en 1900 un type de trompe à mercure simplifiée, sans robinet ni caoutchouc sur le parcours du mercure et du vide, à chutes démontables et remplaçables fonctionnant automatiquement à l'aide d'une petite trompe à eau.

Le progrès que les trompes à mercure venaient d'accomplir ainsi

était manifeste; on pourrait même ajouter que si MM. Berlemont et Jouard avaient annexé à leur appareil, d'une part un régulateur qui, en rendant le maniement plus facile, aurait garanti l'opérateur contre



des coups de béliers inévitables et dangereux; d'autre part un moyen pratique qui permît d'éviter dans la mesure du possible la rupture des chutes, rupture inévitable avec le temps; ils auraient atteint tout

ce qui nous est possible de réaliser dans ce domaine en l'état actuel de nos connaissances.

Pour bien faire comprendre la pensée qui nous a guidé dans la construction du régulateur dont nous allons parler, il est bon, croyons-nous, de résumer en quelques lignes le principe et les inconvénients de la trompe à mercure de MM. Berlemont et Jouard.

Cette trompe, qui est d'ailleurs toute en verre, se compose de deux tubes communiquants AB, CD. Dans le tube AB plongent 1° un tube FG, qui est en communication d'une part avec l'appareil où l'on veut faire le vide, d'autre part avec le tube JKLM qui servira de tube manomètre; 2° un tube HI percé à sa partie supérieure d'un trou W dit trou de chute et recourbé en demi-cercle à sa partie inférieure. Ce tube est dit tube de chute ou simplement chute.

Dans CD plonge un tube TV qui sert au remontage du mercure. Les parties inférieures des tubes HI, TV plongent dans une cuve à mercure. Enfin TV est surmonté d'une petite cloche en verre qui, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, met les tubes CD et TV en communication avec la trompe à eau; RQ est un tube à chlorure de calcium.

Ceci posé, pour amorcer la trompe à mercure on pratique de la façon suivante. On enlève le tube cloche S, qui est d'ailleurs fixé à un bouchon de caoutchouc, puis on verse à la main dans CD du mercure bien propre; ce dernier monte dans AB et FG, et on s'arrête lorsque le niveau du mercure dans les tubes AB et CD est à environ 40 centimètres du niveau BC. Un tube de caoutchouc relie les deux tubes O et N, une pince *ab* permet de serrer le caoutchouc qui fait communiquer le réservoir LM avec la cuve à mercure. On serre cette pince à fond, puis on rejoint la trompe à eau avec l'extrémité P du tube à chlorure de calcium OP. Un vide partiel se produit dans l'appareil, le mercure monte dans FG et descend dans les tubes AB, CD: lorsque son niveau est prêt d'atteindre le trou de chute, on desserre la pince *ab*, le mercure de la cuve monte alors dans le réservoir LM et on arrête son ascension lorsque son niveau est prêt d'atteindre la tubulure N, il suffit pour cela de serrer la pince *ab*. Ceci fait, avec beaucoup de précautions, dit le constructeur, on retire lentement le caoutchouc qui fait communiquer la trompe à eau avec la tubulure P, l'air rentrant par P agit sur le mercure du réservoir LM et le fait monter dans le tube LK; l'ensemble du tube LK et

du réservoir LM forme ainsi un manomètre qui indique la pression du gaz qui se trouve encore dans l'appareil où on veut faire le vide.

Ici se place un premier inconvénient. Il arrive très souvent que le caoutchouc adhère au tube P, et de plus, quels que soient le calme et l'habileté avec lesquels l'opérateur pratique, il ne peut malgré lui se défendre de certains mouvements nerveux et involontaires. Or le moindre mouvement un peu brusque occasionne une rentrée d'air trop rapide, le mercure du réservoir LM est alors lancé avec violence dans le tube LK, il passe au travers de JK, retombe dans la chute et peut même être projeté dans l'appareil où on fait le vide. Cet inconvénient peut avoir, comme on le voit, des conséquences graves; non seulement les tubes peuvent se briser, mais encore il peut faire perdre le fruit d'un travail de plusieurs jours en introduisant du mercure dans une préparation où son action pourrait intervenir mal à propos.

Le manomètre préparé, la trompe est complètement isolée, mais le vide n'est que partiel dans l'appareil: pour pousser ce vide plus loin, l'opérateur fait communiquer la trompe à eau avec la tubulure Q, le vide se fait dans les tubes CD, TV, et le mercure de la cuve étant aspiré monte dans ces deux tubes. En U se trouve un tube de caoutchouc que peut pressser une pince *cd*; cette pince primitivement serrée à bloc est desserrée lentement, puis réglée de façon à laisser arriver un faible courant d'air qui, en s'incorporant à la masse de mercure qui monte dans le tube TV, le divise en perles. Cette division a pour effet d'accélérer le mouvement du mercure dans le tube TV en réduisant la longueur de la colonne; les perles montent alors plus vite dans le tube TV que le niveau du mercure dans le tube CD; arrivées en T elles chutent dans CD et le niveau du mercure varie à la fois dans CD et FG. Au bout de quelques chutes en T, le niveau du mercure dans FG atteint le trou de chute W, le mercure passe alors par ce trou et, en chutant dans HI, entraîne l'air ou le gaz qui se trouve dans l'appareil où on veut faire le vide. A partir de ce moment, la trompe est amorcée; à chaque chute en T correspond une chute en W, et on voit le niveau du mercure dans le manomètre varier au fur et à mesure que le vide se fait dans l'appareil.

A part quelques détails pratiques faciles à saisir, cette partie de l'opération n'introduit pas de gros inconvénients. Mais où nous allons en trouver un nouveau, c'est lorsque l'opérateur, trouvant le vide qu'il a fait suffisant, veut arrêter sa trompe. Les constructeurs sont muets

là-dessus, et si l'on ne réfléchit pas sérieusement à la question, on est tout d'abord tenté d'arrêter la trompe à eau. Or voici ce qui se passe : le vide existant dans l'appareil, l'eau qui se trouve soit dans le tube de caoutchouc qui relie le robinet d'eau à la trompe à eau, soit même dans la trompe à eau, remonte par le tube Q, dissout le chlorure de calcium et inonde les tubes CD et TV. Il semble que ce cas ait été prévu par les constructeurs, car M. Berlemont a inventé à ce sujet une soupape de sûreté dont le principe est très ingénieux; elle se compose simplement d'un tube de verre étranglé au milieu; la partie inférieure du tube renferme un petit entonnoir en verre dont la partie tubulaire est rodée et vient fermer hermétiquement la partie étranglée. Par aspiration de la trompe à eau, le petit entonnoir s'abaisse et l'air ou le gaz peut passer de la trompe à mercure dans la trompe à eau. Dès que celle-ci ne fonctionne plus, s'il y a retour d'eau, le petit entonnoir est poussé de bas en haut par la pression de l'eau qui arrive, et il paraît théoriquement impossible qu'elle passe dans la trompe à mercure. Dans la pratique, il n'en est pas ainsi; le petit entonnoir a très souvent des caprices, et la soupape ne jouant plus son rôle, l'eau remonte dans la trompe. Cet inconvénient a d'ailleurs été rencontré par d'autres expérimentateurs, car il vient d'être inventé à ce sujet une soupape de sûreté au mercure (1). Il reste cependant une ressource pour éviter le refoulement de l'eau dans la trompe : ce serait d'enlever avec beaucoup de précautions le tube à vide qui relie l'extrémité E de la trompe avec l'appareil où l'on fait le vide et de laisser ensuite rentrer l'air atmosphérique dans la partie FG; puis avec de nouvelles précautions d'enlever le tube à vide qui fait communiquer le tube Q avec la trompe à eau. Mais ces deux opérations, qui sont en outre dotées de la première difficulté que nous avons rencontrée, demandent, si on veut éviter les coups de bélier qui sont très dangereux à ce moment, un certain temps qui, comme nous allons le voir, entraîne de graves inconvénients. En général, le tube de caoutchouc qui relie l'extrémité E de la trompe à mercure à l'appareil où l'on fait le vide adhère au tube de verre qui termine cet appareil, le moindre mouvement brusque pour l'en détacher précipite une rentrée trop brusque de l'air, le mercure descend précipitamment dans FG tandis qu'il monte avec rapidité

(1) Société française de Physique. Séance du 3 mars 1895. *Soupape à mercure pour les trompes à eau.*

dans AB et CD, rapidité qui augmente encore avec l'aspiration de la trompe à eau qui, il ne faut pas l'oublier, fonctionne toujours. Il peut alors arriver le fait suivant : le mercure du tube CD atteint l'extrémité T du tube TV, bouche cette ouverture et se précipite dans le tube à chlorure de calcium RQ, de là dans la trompe à eau, qui se trouve arrêtée, et l'inconvénient devient dans ce cas d'une gravité exceptionnelle, car l'eau remonte dans la trompe à mercure et si elle ne brise rien elle la met hors de service pour plusieurs jours.

A ces inconvénients, il est encore bon d'ajouter le suivant : l'extrémité V du tube TV qui sert au remontage du mercure étant trop près du niveau supérieur de la cuve à mercure laisse passer soit des poussières, soit des impuretés, dont la surface de mercure dans la cuve est toujours recouverte, et il vient un moment où le remontage ne se fait plus d'une façon régulière, les tubes ne sont plus propres, la trompe fonctionne mal, il faut la démonter et la nettoyer.

Ces inconvénients rappelés, nous allons voir comment on peut les éviter au moyen du régulateur que nous avons imaginé. Avec cet appareil, l'opérateur n'est plus sous la dépendance de ses nerfs et le fonctionnement de la trompe à mercure est régularisé d'une façon telle, que tout mouvement brusque du mercure est évité et que toute inattention peut être réparée à temps. Voici en quoi consiste le régulateur.

Un tube de verre A'B', d'environ 20 centimètres de longueur sur 3 centimètres de diamètre est mastiqué au golaz dans deux douilles en cuivre, la douille inférieure porte un tube de cuivre C'D' terminé par un tube de caoutchouc à vide que l'on peut écraser au moyen d'une pince E' : la douille supérieure porte trois tubes en cuivre F', G', H'. Le tube F' peut être mis en communication avec la trompe à mercure soit par l'intermédiaire de P, soit par Q, au moyen d'un caoutchouc à vide; H' est relié à la trompe à eau, enfin G' débouche dans l'atmosphère, mais est terminé par un tube de caoutchouc à vide; H' est relié à la trompe à eau, enfin G' débouche dans l'atmosphère, mais est terminé par un tube de caoutchouc à vide que l'on peut écraser au moyen d'une pince I'.

Indiquons maintenant comment le régulateur fonctionne. La pince E' est serrée à bloc, tandis que la pince I' est desserrée, on ouvre le robinet de la conduite à eau, la trompe à eau aspire dans l'air, on met F' en communication avec P, on serre la pince I', la trompe à eau aspire alors dans l'appareil où on veut faire le vide, le mercure

monte dans FG et une fois que le niveau du mercure a atteint le trou de chute W, on pratique comme nous l'avons indiqué pour préparer la cuve réservoir LM du manomètre. Ceci fait, on desserre lentement la pince I', l'air de l'atmosphère entrant graduellement par G' fait monter lentement le mercure dans LK, cette ascension peut d'ailleurs se faire aussi lentement que le désire l'opérateur; la trompe à eau aspirant dans l'air, l'opérateur peut sans crainte supprimer la communication de P avec F' et établir la communication de F' et de Q. En resserrant la pince I', le remontage du mercure s'opère comme nous l'avons indiqué au commencement de cette étude.

Le vide étant jugé suffisant dans l'appareil, on dispose sur le tube de caoutchouc à vide qui relie la trompe à mercure à l'appareil une pince X, qui permettra d'écraser à volonté ce tube ; comme il est facile de le voir, cette pince permet de rompre la communication de l'appareil et de la trompe à mercure sans arrêter le fonctionnement de cette dernière. Cela fait, on desserre lentement la pince X, l'air extérieur en pénétrant dans EF fait baisser le niveau du mercure dans FG ainsi que dans LM, et cela aussi lentement que le veut l'opérateur ; quant au niveau du mercure dans CD, il s'élève très rapidement, mais en desserrant la pince I' assez lentement, on arrête très vite son ascension, et la trompe revient ainsi sans à coup à son état initial. La trompe à eau aspirant désormais dans l'air, on peut sans crainte de voir de l'eau être refoulée fermer le robinet de la conduite qui alimente la trompe à eau.

Ce régulateur supprime, comme on voit, la soupape de sûreté de MM. Berlemont et Jouard et présente des avantages que cette dernière ne possédait pas.

Enfin nous avons prolongé le tube de chute TV de manière à ce que l'extrémité V plonge au sein même de la masse du mercure de la cuve ; de cette façon le mercure qui est remonté est toujours constitué par du mercure propre, et cette précaution permet d'éviter les inconvénients de démontages trop souvent répétés de la trompe à mercure.

Pour terminer, nous allons indiquer une modification qui a une importance assez grande tant au point de vue de la régularisation du fonctionnement de la trompe qu'au point de vue d'annihiler certains coups de marteaux produits par le mercure qui jaillit à l'extrémité T du tube TV. Lorsque le vide existe dans les tubes CD et TV, les perles de mercure sortent du tube TV et jaillissent jusqu'au sommet de la cloche de verre S qui le recouvre en faisant à chaque fois coup

de marteau, l'extrémité même du tube TV qui est très long et qui est simplement fixé en C dans un bouchon de caoutchouc, subit des mouvements brusques qui peuvent à la longue le briser. Dans ces conditions nous avons pensé à amortir ces coups de marteau et à profiter de cet amortissement. Pour cela il suffirait de souder dans le verre de la cloche S deux petits fils de platine ou de fer présentant une certaine rigidité, mais isolés et placés l'un en face de l'autre à une distance de quelques millimètres, le mercure en jaillissant contre ces deux fils : 1° amortirait son mouvement, 2° établirait le passage d'un courant électrique si l'on avait eu soin de relier les extrémités des deux fils aux deux bornes d'une sonnerie électrique. Le passage du courant étant établi à chaque chute du mercure en T, il en résulterait une série de sonneries à intervalles réguliers si la trompe fonctionnait d'une façon régulière. L'opérateur aurait ainsi un moyen de surveillance de sa trompe tout en se livrant à d'autres opérations soit dans la salle où elle est installée, soit même dans la salle voisine.

Cette étude ne serait pas complète si nous ne lui ajoutions pas la modification importante que vient d'apporter à cette trompe M. Debierne. Voici le compte rendu de la communication faite à ce sujet par M. Berlemont(1) :

« Dans les modèles de trompes à remontage automatique du mercure par la trompe à eau, suivant le réglage de la rentrée d'air, le mercure se trouvant brassé dans l'air conservait des molécules d'air qui étaient rappelées par le vide de la trompe et limitaient ainsi le vide puisqu'elles se renouvelaient continuellement. Pour éviter ces bulles d'air, M. Berlemont a adapté à la trompe, sur les indications de M. Debierne, un type de purgeur sans robinet permettant d'éliminer complètement toutes traces d'air. Ce purgeur peut s'adapter à tout appareil de son modèle sans autre complication qu'un réglage de rentrée d'air; il est complètement indépendant de la trompe à mercure. »

Nous ferons remarquer en terminant que le régulateur que nous avons construit peut être fait tout en verre et présenter par suite une garantie plus grande en évitant les fuites qui pourraient avec le temps se produire soit dans les soudures au golaz, soit dans les soudures au plomb que sa construction primitive a entraînées.

(1) Société française de Physique. Séance du 6 janvier 1905. *Modifications aux trompes à mercure.*

Sur la composition du lait du chamelle;

Par M. BARTHE.

M. Barthe présente sept résultats d'analyse de lait de chamelle, qui montrent, entre autres choses, les deux particularités suivantes : 1° un excès de beurre, et 2° une notable diminution de lactose, par rapport au lait de femme.

Séance du 30 mars 1905.

PRÉSIDENCE DE M. DE NABIAS

Purification de la Pyridine;

Par M. L. BARTHE.

Les pyridines les plus pures du commerce titrées volumétriquement par saturation en présence de l'hélianthine A (procédé Astruc) renferment des impuretés : du fait même de leur mode de préparation, elles contiennent des isomères supérieurs et en particulier de l'ammoniac.

Si la pyridine peut être privée facilement de ses isomères supérieures par la distillation fractionnée, il n'en est pas de même de l'ammoniaque dont la présence est de nature à entacher le dosage volumétrique aussi bien que le dosage pondéral par le chlorure d'or.

Je me suis donc appliqué à trouver un procédé susceptible d'enlever l'ammoniac à la pyridine qui en renferme. Celle-ci, abandonnée sous cloche au-dessus de l'acide sulfurique, est bientôt entièrement absorbée par l'acide. L'emploi de l'hypobromite de soude ne conduit pas à un meilleur résultat, mais à la production de produits bromés qui paraissent distincts des pyridines bromée et bibromée obtenues par Grimaux dans des conditions d'ailleurs différentes.

J'ai eu alors l'idée de faire rentrer l'ammoniac en combinaison avec le phosphate de magnésie, en réalisant un procédé nouveau de prépa-

ration du phosphate ammoniaco-magnésien. On prépare du phosphate de magnésie cristallisé PO^4MgH. Ce produit, agité avec une solution ammoniacale, enlève de l'ammoniac : si on vient à le laver sur filtre avec de l'alcool étendu, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'ammoniac, et si on le dessèche à la température ordinaire, on obtient PO^4MgNH^4. Il est à remarquer que le phosphate de magnésie peut aussi bien enlever les amines grasses aux solutions aqueuses avec lesquelles il est agité. Avec la méthylamine, on obtient par exemple $PO^4\left\langle{Mg \atop NH^3.CH^3}\right.$. C'est même là un procédé rapide de préparation des phosphates amino-magnésiens.

Je me suis assuré, d'autre part, qu'en agitant dans les mêmes conditions de la pyridine ou une solution aqueuse de pyridine avec du phosphate de magnésie, celui-ci ne contracte pas de combinaison

Appliquant ces résultats à la purification de la pyridine, dans le but de lui enlever l'ammoniac qu'elle peut renfermer, on ajoute à 20 centimètres cubes de pyridine, 1/2 centimètre cube d'eau. On agite à froid, et à plusieurs reprises, avec des cristaux de phosphate de magnésie employé en excès, on filtre et on rectifie. Le produit qui distille à 116°-118° à la pression normale, est de la pyridine pure.

Il n'est pas vrai, comme l'annoncent la plupart des traités de chimie, que la pyridine « bleuit fortement le tournesol ». Comme on peut s'en convaincre en opérant avec de la pyridine purifiée, la pyridine ne ramène au bleu franc le tournesol rouge que par suite de la présence d'une base étrangère, l'ammoniac très probablement.

Ceci étant admis, on peut, en présence de la teinture de tournesol et à l'aide d'une liqueur titrée acide doser l'ammoniac existant dans la pyridine. On en trouve en moyenne 2 p. 100.

Conséquences de la variation de la direction des axes de la tête et du corps chez les Vertébrés;

Par M. J. CHAINE.

Si l'on examine dans son ensemble le système nerveux central des Vertébrés, on constate que, rectiligne chez les formes inférieures, il forme au contraire un angle plus ou moins accentué chez les formes les plus élevées dans l'échelle animale ; le sommet de cet angle est

situé à la limite de l'encéphale et de la moelle épinière, au point que l'on désigne sous le nom de *courbure nucale*. Les axes de la tête et du corps étant parallèles à celui du système nerveux central, il en résulte que l'axe de la tête des Vertébrés supérieurs, n'est pas dans le prolongement de celui du corps, comme cela a lieu chez les Reptiles, Poissons, etc. Cette remarque, qui découle d'observations d'anatomie comparée, concorde en tous points avec les faits qui nous sont révélés par l'embryogénie ; le système nerveux central des Vertébrés supérieurs est primitivement rectiligne et ne devient angulaire que dans la suite du développement ontogénique. La conséquence de ces faits est que, chez les formes les plus élevées en organisation, les organes parallèles à l'axe de la tête et qui, par suite, étaient primitivement parallèles à l'axe du corps, forment un angle plus ou moins marqué avec ce dernier.

La remarque qui précède nous explique comment il se fait que les muscles polygastriques de la région céphalique semblent faire exception à la règle que nous avions annoncée précédemment (1) : « La direction des fibres musculaires des différents ventres d'un muscle polygastrique est parallèle à l'axe du corps. » Ces muscles sont bien encore parallèles à l'axe de la tête, mais ont évidemment suivi celui-ci dans son inclinaison sur l'axe général du corps. Cette disposition spéciale n'est donc qu'un état particulier acquis dans la suite du développement phylogénique.

Nous nous proposons du reste de revenir prochainement sur ces faits.

Procédé de coloration de la névroglie chez les Ichthyobdelles;

Par MM. Ch. PÉREZ et E. GENDRE.

Une des techniques qui nous ont généralement fourni les meilleurs résultats pour l'étude histologique des Ichthyobdelles, consiste à fixer les pièces par le mélange chromo-platin-osmique de Borrel, puis à colorer sur coupes par le rouge Magenta, et à différencier par le picro-

(1) J. Chaine, Caractères des muscles polygastriques *(Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 27 février 1905).

indigo-carmin. Nous croyons intéressant de mettre sous les yeux de la Société les résultats que fournit en particulier ce procédé pour l'analyse de la structure des centres nerveux. La seule difficulté consiste dans les tâtonnements nécessaires au début pour les temps de coloration. Ainsi, dans une solution de Magenta à 1 p. 100, il suffit pour les *Branchellion* de colorer demi-heure, et la différenciation peut durer parfois un temps égal; pour les coupes de *Pontobdella*, il convient au contraire de colorer pendant une heure et de différencier pendant dix à quinze minutes.

On voit, sur les préparations, qu'à part les noyaux des cellules, les éléments nerveux proprement dits sont à peu près complètement décolorés. Au contraire, l'appareil de soutien du système nerveux, le réseau névroglique, manifeste pour le rouge Magenta une affinité élective extrêmement intense, supérieure même à celle de la chromatine, et comparable à celle du coagulum fibrineux du sang ou des petits tendons d'insertion des muscles sur les téguments. On est en présence d'une coloration particulièrement élective de la névroglie, qui dessine cet élément de soutien avec une précision et une finesse remarquables. Au reste, on peut noter que le procédé employé rappelle par ses traits principaux (mordançage à l'acide osmique, teinture par une couleur basique et différenciation) le procédé du D[r] Anglade, si électif pour la névroglie des Vertébrés.

Nous ne pouvons songer à décrire ici l'extrême complexité de l'appareil névroglique; nous nous bornerons à signaler son aspect tout différent suivant qu'on l'envisage au niveau des ganglions ou bien le long des connectifs; c'est pour ces derniers qu'on peut le plus facilement schématiser sa distribution.

Chez le Branchellion, en particulier, des filaments névrogliques ramifiés courent en zig-zag à la surface de chaque fibre nerveuse, allongés dans le même sens que cette fibre, et lui constituent par leur ensemble une sorte d'enveloppe clissée à réseau extrêmement délicat. Les coupes transversales à la chaîne nerveuse ventrale ne permettent guère de distinguer que les plus épais de ces filaments névrogliques, et elles accusent leur distribution très irrégulière dans la masse du cordon nerveux.

Chez la Pontobdelle, au contraire, le réseau est moins développé autour de chaque fibre nerveuse, mais il est dans son ensemble mieux systématisé. Ses fibres se condensent et s'entremêlent en un feutrage

serré, occupant toute la région médullaire de chaque connectif, sous forme d'un prisme polygonal étoilé, dont les arêtes se prolongent vers la périphérie par des cloisons radiaires séparant très nettement des cordons nerveux en forme de prismes triangulaires aigus. En coupe transversale, on voit la section ovale de chaque connectif présenter en son centre une élégante étoile névroglique, dont les pointes se prolongent par les rayons ramifiés qui séparent les secteurs nerveux.

Une disposition analogue se retrouve dans le nerf de Faivre.

Quant aux centres cellulaires d'où dépendent ces réseaux névrogliques, outre les cellules bien connues sous le nom de *cellules des connectifs*, qui constituent des astrocytes géants, il faut citer de tout petits éléments à distribution irrégulière, dont les noyaux apparaissent comme suspendus çà et là dans les mailles du réseau de soutien.

Sur la siccativité de l'huile de lin;

Par le Dr P CARLES.

Le 16 mars, dans sa très intéressante communication sur les résinates métalliques, M. le professeur Vèzes a indiqué que ces combinaisons étaient d'autant plus appréciées par l'industrie des vernis que leur composition était mieux définie et que l'intégrité des composants était mieux respectée.

Comme l'hygiène actuelle réprouve de plus en plus les sels de plomb dans la peinture, surtout dans celle de nos appartements, et que le résinate de plomb est celui que l'industrie, et forcément M. Vèzes, visent le plus; comme, d'autre part, en cette matière, l'idéal serait d'avoir un siccatif exempt de tout oxyde métallique plus ou moins sensible aux émanations sulfureuses, nous croyons qu'on pourrait y arriver avec la seule huile de lin.

Il ressort en effet d'expériences que nous avons faites il y a huit ans et qui sont encore inachevées, que l'huile qui est localisée dans les diverses parties de la graine de lin est loin de posséder le même degré de siccativité, c'est-à-dire d'affinité et d'absorption de l'oxygène de l'air. Ainsi, celle des couches centrales est à peine siccative, tandis que celle des cellules périphériques jouit franchement de cette pro-

priété, et d'autant plus qu'elles étaient plus rapprochées ou plus en contact avec la pellicule.

C'est, en effet, dans cet organe que paraît résider l'agent de siccativité; si bien que si on traite ces pellicules, dans des conditions données, par des huiles non siccatives, on leur communique plus ou moins, selon leur nature, les propriétés de l'huile ordinaire de lin. Il nous a paru que cet agent était de la nature des oxydases.

Cette brève communication d'à propos n'est qu'une ébauche et une sorte de prise de date. Nous la donnerons en détail plus tard, lorsque la possession d'un outillage spécial nous permettra de confirmer ce qui précède.

Séance du 13 avril 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Sur une expérience de Frémy;

Par M. Ém. VIGOUROUX.

Dès 1865, Frémy décomposait le chlorure de silicium par le fer chauffé au rouge. Un grand excès de ce chlorure passant sur une petite quantité de fer, placée dans une nacelle en porcelaine, transformait entièrement le métal en siliciure de fer cristallisé en octaèdres, insoluble dans les acides, même dans l'eau régale, et rapidement attaqué par l'hydrate de potasse en fusion. La teneur de ce composé correspondait à : Fe: 67 p. 100; Si: 33 p. 100; ce qui amène à lui attribuer actuellement la formule FeSi.

Des expériences, réalisées il y a quelque temps en faisant agir le même corps sur des métaux voisins du fer, ayant apporté des résultats un peu différents, l'auteur a été amené à reprendre l'étude de l'action du chlorure de silicium sur le fer au rouge. Voici, pour aujourd'hui, les résultats obtenus en opérant à des températures pouvant atteindre 1000°-1100°.

L'*appareil* consiste : 1° en une cornue tubulée dont la tubulure est munie d'un bouchon percé de deux trous. Dans l'un s'engage un tube à gaz courbé à angle droit atteignant le fond du récipient; dans

l'autre, pénètre un tube à entonnoir aboutissant également jusqu'au fond et susceptible d'être fermé à l'extrémité supérieure au moyen d'un bouchon en liège paraffiné ; — 2° en un large tube capable de supporter la température fournie par une grille à gaz ou un four à réverbère; dans une de ses extrémités s'engage le col de la cornue, à l'autre est reliée une allonge en verre communiquant, par un bout, avec une série de flacons condenseurs plongeant dans l'eau froide. Le tube, en verre ou en porcelaine, suivant les cas, renferme une nacelle de porcelaine chargée de fer pur en petits fragments ou bien en poudre.

Notre *expérience* consiste à diriger à l'intérieur de l'ensemble de l'appareil, parfaitement étanche, un courant d'hydrogène pur et sec qui entre par la tubulure de la cornue, arrive jusqu'au fond, traverse le tube et l'allonge, puis vient sortir par le dernier flacon condenseur. En en chauffant successivement les différentes parties, nous le purgeons de l'humidité qu'il pourrait contenir. Nous abandonnons ensuite au refroidissement, l'hydrogène continuant à passer; puis, par le tube à entonnoir, nous versons dans la cornue du chlorure de silicium pur et sec. Enfin, nous distillons lentement les vapeurs de ce liquide dans le tube de porcelaine porté à des températures de plus en plus élevées. Nous avons effectué plusieurs essais.

1er essai. — Du fer réduit est placé dans une nacelle introduite dans un tube en verre de Bohême chauffé sur une grille à gaz; 200 centimètres cubes de chlorure de silicium sont versés dans la cornue. On constate que l'attaque du métal commence avant le rouge et provoque une légère incandescence. Il se forme un dépôt de couleur variée sur le tube et, dans l'allonge, il distille un liquide trouble par moments, surtout quand l'opération est rapidement conduite. Par trois fois, ce même liquide est renvoyé dans la cornue et de là, dans le tube chauffé; puis, distillé finalement, il passe encore au voisinage de 60°.

Après réaction, la nacelle contient une matière frittée, gris noir, recouverte de petits cristaux à la surface. La masse se détache et se pile facilement et apparaît sous la forme d'une poudre grise, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique, même étendu. Les acides, même les plus faibles, ont dissous cette poudre métallique avec formation de silice et de sel de fer; il n'a pas été possible de séparer un siliciure. Le chlorure ferreux, qui s'est déposé dans le tube par sublimation, ne renferme que des traces inappréciables de silice.

2me *essai.* — Nous prenons : fer réduit : 40 grammes ; nous chauffons le tube, qui est en porcelaine, au moyen d'un four à gaz capable d'atteindre une température de 1100°. Après passage du chlorure de silicium, en grand excès, sur le fer porté progressivement à la température maxima du four, nous trouvons, dans la nacelle, un culot résiduel, bien fondu, pesant 23 grammes.

Ce lingot est attaqué, avec incandescence, par le gaz chlore, avant le rouge. L'acide acétique étendu ne produit pas d'effet, ni l'acide azotique étendu ou concentré, froid ou chaud. L'action de l'acide chlorhydrique étendu et froid est très lente ; mais celle du même liquide concentré est assez appréciable, et même vive lorsqu'on opère à chaud. L'acide fluorhydrique le dissout complètement, même en solution étendue. L'eau régale produit un effet énergique au début et transforme intégralement l'alliage en chlorure ferrique dissous et en silice granuleuse qui précipite abondamment ; cette dernière ralentit peu à peu l'action.

Pour déterminer la *composition* du culot, un petit fragment a été attaqué à mort soit par le chlore, soit par l'eau régale ; la silice a été insolubilisée par les procédés habituels. Les chiffres trouvés sont :

	I Attaque par le chlore. —			II Attaque par l'eau régale. —	
Fer.	78,80	p. 100.	Fer.	79,00	p. 100.
Silicium . .	20,70	—	Silicium . .	20,60	—
Résidu . . .	0,30	—	Résidu . . .	»	—
	99,80			99,60	

3me *essai.* — Nous avons chargé une nacelle de 24 grammes d'oxyde rouge de fer préparé par nous, aussi pur que possible ; nous l'avons réduit au rouge, dans le tube en porcelaine, pendant toute une journée, puis, lorsqu'il n'abandonnait plus trace d'eau, nous avons dirigé sur ce fer ainsi formé des vapeurs de chlorure de silicium que nous entraînions par un courant d'hydrogène barbotant dans le liquide légèrement chauffé. Après expérience, nous avons obtenu : 1° un culot métallique pesant 8,50 grammes, que nous avons trouvé dans la nacelle ; 2° une matière de couleur foncée qui s'était déposée au delà de ce petit récipient ; 3° un corps blanchâtre, entraîné jusque dans l'allonge qui consistait en chlorure ferreux.

Le culot, trouvé dans la nacelle, soumis à l'action des réactifs, manifestait les propriétés de l'alliage formé dans le second essai ; sa composition était la même. La matière foncée, recueillie hors de la nacelle, laissait voir, à l'œil nu, des grains métalliques souillés d'un mélange de chlorure et d'oxyde de fer. On les a séparés, dans un mortier, par densité, en les agitant avec de l'alcool et de l'éther ; puis, on les a séchés à 100°.

Les propriétés chimiques de ces grains métalliques sont identiques à celles du culot trouvé dans la nacelle. Ainsi la plupart des acides l'attaquent, sauf l'acide acétique et l'acide azotique.

Leur analyse, effectuée par le procédé indiqué plus haut, a fourni les chiffres suivants :

I Attaque par le chlore.			II Attaque par l'eau régale.		
Fer.	80,10	p. 100.	Fer.	80,30	p. 100.
Silicium . .	18,00	—	Silicium . .	20,30	—
Résidu . . .	4,30	—	Résidu . . .	»	—
	102,40			100,60	

On peut expliquer la présence de ce siliciure de fer trouvé en dehors de la nacelle, en admettant, par exemple, que c'est l'hydrogène qui a réduit le chlorure ferreux formé, puis volatilisé au delà de la nacelle, de sorte qu'il a apparu, en ces points, de fer métal qui a été attaqué à mesure de sa formation par le chlorure de silicium circulant à grand excès dans le tube. Par un essai préliminaire, effectué en dirigeant un mélange de chlorure de silicium et d'hydrogène, dans un tube en porcelaine chauffé jusqu'à la température maxima du four, il avait été constaté que l'hydrogène n'exerce aucune action réductrice sur le chlorure de silicium.

Ces quelques expériences montrent : 1° que la réduction du chlorure de silicium par le fer s'effectue dès la température du rouge ; 2° qu'elle est intégrale, c'est-à-dire qu'elle a lieu sans formation de chlorure inférieur de silicium (puisqu'on n'a trouvé que le corps $SiCl^4$ dans les flacons de condensation) ; 3° que le silicium naissant, qui en est la conséquence, se combine à mesure et en totalité avec le fer pour tendre vers l'alliage à 20 p. 100 de silicium ; 4° que là cesse toute siliciuration, dans ces conditions de température ; c'est en vain que passe ensuite

le chlorure de silicium; 5° qu'à cette réaction limite correspond la formule du siliciure bien connu Fe^2Si; 6° que le siliciure Fe^2Si est le composé le plus pauvre en silicium qui puisse se former, dans ces circonstances, attendu que tous les alliages à teneurs inférieures, traités par nous au moyen des réactifs appropriés de façon à n'attaquer que le fer supposé libre, nous ont donné, en effet, des liqueurs ne contenant que du fer uniquement, sans silice, et ont abandonné des résidus parfaitement métalliques qui, soumis à l'analyse, répondaient toujours à la formule Fe^2Si.

On peut donc formuler la marche de la réaction de la façon suivante:

$$SiCl^4 + 4Fe = Fe^2Si + 2FeCl^2.$$

Nous nous proposons de poursuivre ces travaux en expérimentant à des températures plus élevées, de façon à rechercher les conditions de formation de ferrosiliciums plus riches.

Sur quelques commensaux des Echinodermes;

Par M. Ch. PÉREZ.

La question de l'électivité spécifique des commensaux et des parasites est toujours vivement discutée. Il me paraît intéressant de signaler à ce sujet les observations que j'ai faites dans le Bassin d'Arcachon. Les Synaptes, qui abondent dans les plages sablonneuses, hébergent souvent dans leurs galeries une Annélide Polychète de la famille des Hésioniens, *Ophiodromus flexuosus*, et un Amphipode, *Urothoe marinus*. L'Annélide n'avait été jusqu'ici observée en commensalisme qu'avec les *Astropecten*, et l'Amphipode avait été signalé par Giard à Wimereux, comme commensal d'un Spatangide fouisseur. l'*Echinocardium cordatum*.

Voilà donc deux exemples de non-spécificité du commensalisme. Mais il faut remarquer que ces hôtes divers appartiennent tous aux diverses classes de l'embranchement si spécial des Echinodermes; fait comparable à celui de certaines chenilles, qui, généralement très difficiles pour leur alimentation, se rencontrent exceptionnellement sur

des plantes appartenant à des familles voisines de celles qui font leur nourriture habituelle.

Les *Acholoe astericola* ne se rencontrent pas, au contraire, sur d'autres Echinodermes que les *Astropecten*.

Séance du 4 mai 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Influence du Vent marin sur les déformations du Pin maritime;

Par M. H. DEVAUX.

On sait les déformations singulières et considérables qui apparaissent sur divers arbres plantés au bord de la mer et si manifestes en particulier sur le pin maritime et le chêne vert. J'ai profité d'un séjour récent à Biarritz, en avril 1905, pour faire quelques observations à ce sujet. Je soupçonnais depuis longtemps que le vent ne devait pas être le facteur unique de ces déformations des plantes littorales, mais que le sel marin, apporté par le vent, devait avoir aussi son influence. Les résultats de mes observations ont bien confirmé mes prévisions.

Sur la côte située entre l'embouchure de l'Adour et Biarritz, dans le voisinage d'Anglet, le rivage littoral est occupé par une bande de sable de 100 à 200 mètres de largeur presque complètement dénudée. Au delà, on rencontre la forêt de pins maritimes, généralement située sur le haut de la dune. Les pins, dans cet endroit, sont parfaitement verticaux jusqu'au bord extérieur de la forêt, tandis que les pieds isolés que l'on rencontre sur la dune plus basse, située plus près de la mer, sont tous contournés et couchés sur le sable. Si le vent est la cause prépondérante qui détermine la forme couchée de ces derniers pins, il est assez singulier qu'il n'ait pas déterminé au moins un commencement de forme semblable sur les pins voisins situés à un niveau beaucoup plus élevé et partant beaucoup plus exposés. On peut invoquer, toutefois, le fait que ces derniers croissent en massif et qu'ils se protègent mutuellement; mais cette protection ne serait en tous cas que très imparfaite pour les pins de la lisière de la forêt, et ces

pins sont verticaux et aussi élevés que ceux situés plus à l'intérieur.

Un examen attentif des pins couchés permet du reste de reconnaître que la cause cherchée n'est pas le vent proprement dit. En effet, ces pins sont couchés par leur tronc et leurs branches, mais *leurs pousses nouvelles sont toutes verticales*, absolument comme pour les pins dressés. Le fait est d'autant plus frappant, que toutes ces pousses, franchement verticales, sont portées par des branches plus ou moins couchées. Les pousses qui ne terminent pas les branches principales peuvent être d'abord inclinées, mais leur pointe se relève à l'extrémité. *Cette simple observation empêche absolument d'attribuer l'orientation de l'arbre à la direction primitive de ses pousses.*

Un examen plus attentif montre ensuite que ce que l'on prend au premier abord pour un tronc couché, ne représente en réalité qu'une branche qui a grossi et qui a émis elle-même des branches en grand nombre. Afin de bien me rendre compte du phénomène, j'ai pris le soin d'examiner successivement des pins d'abord jeunes, puis de plus en plus âgés, mais poussant isolés sur la zone littorale située entre la mer et la forêt.

Évolution de la croissance. — Jusqu'à deux ans environ, les jeunes pieds de pins ne semblent présenter rien de particulier, leur axe est franchement vertical et ils émettent un premier verticille de rameaux, dont les pousses se relèvent comme les branches d'un candélabre.

A partir de trois ans, on observe une variation très importante. Je prends comme type un pin de quatre ans, dont j'ai pris le croquis sur le terrain même. Ce jeune pin était très exposé sur le flanc de la dune; son tronc d'abord vertical semblait tout déjeté du côté opposé à la mer à partir d'une hauteur de 25 à 30 centimètres. En réalité, à ce niveau, on voyait que la tige principale se continuait encore, mais elle n'était plus représentée que par une partie mortifiée de 10 à 15 centimètres de longueur. Le sommet de la plante avait donc été tué, et c'était une branche, située à distance de ce sommet et du côté opposé à la mer, qui l'avait continué. Des vestiges d'autres branches tournées vers la mer s'apercevaient au même niveau. De la sorte, le tronc primitif de quatre ans était continué par une grosse branche de trois ans inclinée dans un sens presque horizontal. Le sommet de cette branche s'était toutefois relevé d'une manière franchement verticale, mais sa pointe avait été tuée à son tour et c'étaient alors les deux verticilles de bran-

ches situées au-dessous, âgées de un et deux ans, qui s'étaient développées ; le verticille le plus inférieur avait pris de beaucoup le plus grand développement, mais uniquement pour les branches tournées vers l'intérieur des terres. Ces branches vivantes du verticille inférieur, au nombre de deux, atteignaient une longueur de 60 à 80 centimètres ; elles étaient bien vivantes et vigoureuses et portaient elles-mêmes des ramifications vivantes et feuillées à pousses nouvelles franchement verticales.

Au contraire, une seule branche du verticille supérieur était arrivée à se développer et son sommet était déjà mortifié ; mais elle possédait encore deux branches secondaires inclinées du même côté que les précédentes. En un mot, l'arbre, au lieu de végéter en grappe, comme c'est la règle pour le pin, végétait en sympode ; *les sommets successifs étant tués les uns après les autres, les branches seules maintenaient la vie de la plante, en donnant un ensemble rampant et non dressé.*

L'examen de pins plus âgés confirme ce premier aperçu. Dans les parties exposées, l'arbre tout entier, parfois très gros, semble couché et balayé par le vent qui vient de la mer ; mais ce que l'on prend pour son tronc, parfois contourné en S couché (∽), représente en réalité les séries de branches formant le premier sympode.

Dans les parties abritées de la dune, on rencontre également de vieux pins, dont la tête est tuée et qui ont émis *de tous les côtés* de grosses branches, de sorte que l'arbre tout entier forme un massif buissonnant. La vigueur des rameaux jeunes de ces vieux arbres est du reste singulièrement grande : on trouve des pousses nouvelles qui atteignent 20 à 35 centimètres de longueur, toutes verticales.

Ces diverses observations nous permettent d'affirmer que *les arbres n'ont pas été couchés ni par le vent, ni par aucune autre cause ; ce sont des plantes dont la végétation, au lieu de se faire suivant le type de la grappe, si marqué chez les Conifères, s'est développée en cymes couchées, parce que seules les parties couchées pouvaient subsister.*

PROCESSUS DE LA MORTIFICATION. — On peut suivre, du reste, le processus de la mortification des parties exposées, et cet examen est plein d'intérêt. Tandis, en effet, que les branches abritées possèdent des feuilles en aiguille sur tout leur pourtour, *les rameaux encore vivants qui sont trop exposés ne présentent plus de feuilles du côté tourné vers la mer.* Or, ces feuilles existaient à l'origine sur toute leur périphérie, comme on le voit facilement sur les pousses nouvelles ;

mais elles sont tombées dans l'année même de leur naissance pour le côté directement opposé. Les feuilles, qui subsistent de l'autre côté, sont du reste aussi condamnées; elles ne vivent guère qu'une année et non pas plusieurs, comme on l'aperçoit facilement par la dénudation de l'entre-nœud de deux ans. Lorsqu'on regarde de près ces feuilles encore vivantes, on voit qu'elles sont toutes parsemées de petites taches jaunes; ces taches s'étendent, et ce sont elles qui produisent la mortification de la feuille à partir du sommet; elles n'existent que du côté exposé au vent; l'autre côté en est entièrement dépourvu. La chose est si nette que, lorsqu'on regarde l'arbre sur sa face exposée, il présente dans son ensemble un aspect maladif, vert jaunâtre bigarré, tandis que, vu par la face opposée, il se présente avec un aspect très sain, vert foncé uniforme.

En regardant avec soin, on ne tarde pas à apercevoir, sur le côté où sont les taches jaunes, une poussière blanche, peu abondante, de saveur salée; cette pruine provient évidemment des embruns de la mer apportés par le vent. Le côté opposé en est complètement dépourvu. Un examen ultérieur m'a du reste démontré qu'elle était représentée par une substance soluble ayant les réactions caractéristiques des chlorures. Nous tenons, dès lors, la cause du mal: *c'est le sel marin, apporté par le vent sous forme de gouttelettes microscopiques, qui, en se desséchant sur les feuilles, cause leur mortification.*

Quant à la mortification des bourgeons, elle paraît être occasionnée par celle des feuilles. Lorsque la branche ne possède plus qu'un nombre insuffisant d'organes d'assimilation, la pousse terminale périt. Il ne me semble pas probable, en effet, que la mortification des pousses soit due à l'action directe du sel marin. Ce point particulier a, du reste, besoin d'être éclairci (1), car la branche émet toujours des pousses de remplacement dans le voisinage de son sommet quand celui-ci a été mortifié. Ces pousses de remplacement affectent très souvent, du reste, une situation singulière; on les trouve situées entre deux feuilles en aiguille, ce qui montre que le point végétatif des rameaux courts, qui avorte d'ordinaire chez le pin, après avoir donné les deux feuilles en aiguille, se développe ici d'une manière très fréquente. Les pousses

(1) J'ai observé depuis que la mortification finale des pousses est très habituellement causée par une très petite larve d'insecte. Mais ce parasite animal n'attaque que les bourgeons affaiblis par la chute précoce de leurs feuilles sous l'influence du sel marin.

formées peuvent même posséder des feuilles *vertes isolées,* identiques à celles que l'on ne trouve que dans le jeune âge des conifères.

A l'occasion de la communication précédente de M. Devaux, M. Ch. Pérez fait remarquer que la réapparition, consécutive à des traumatismes, des feuilles de la *forme de jeunesse*, n'est pas un fait isolé chez le Pin maritime. Dans la région méditerranéenne, il n'est pas rare de voir des Pins d'Alep, dont les basses branches ont été broutées par les chèvres et qui donnent naissance à des repousses en buisson, dont les branches portent uniquement de courtes feuilles aciculaires isolées.

Séance du 18 mai 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Le vote sur la candidature de M. Lamy, architecte, présenté par MM. Loiseleur et Barbarin, et sur celle de M. le docteur Lauga, présenté par MM. Barthe et Loiseau, est mis à l'ordre du jour de la prochaine séance.

Théorème sur les Vecteurs et Théorème de Varignon;

Par M. O. MANVILLE.

Étant donnés dans l'espace un vecteur MN et un point P, on peut se proposer de résoudre la question suivante:

Trouver la loi suivant laquelle on peut faire correspondre au vecteur MN *un vecteur* PQ *ayant pour origine le point* P *et tel qu'il soit indifférent pour l'obtenir d'appliquer cette loi à des vecteurs différents* MN_1, MN_2 ..., *dont* MN *serait la résultante géométrique et de composer ensuite géométriquement les vecteurs correspondants* PQ_1, PQ_2, ..., *obtenus; ou bien encore de déduire le vecteur* PQ *du vecteur* MN, *en appliquant directement cette loi.*

Pour résoudre cette question, nous allons rapporter les vecteurs à un système de coordonnées rectangulaires M, x, y, z, ayant l'origine du vecteur MN pour origine. Soient X, Y, Z les composantes de MN

sur ces trois axes. Appelons a, b, c les coordonnées du point P et λ, μ, ν, les composantes du vecteur PQ cherché, rapporté à ces mêmes axes.

La loi la plus générale qui puisse faire correspondre au vecteur MN un vecteur PQ peut s'exprimer au moyen des relations suivantes :

$$(1) \qquad \begin{cases} \lambda = \varphi(a, b, c.\ X, Y, Z) \\ \mu = \chi(a, b, c.\ X, Y, Z) \\ \nu = \psi(a, b, c.\ X, Y, Z) \end{cases}$$

Sur les fonctions φ, χ, ψ, nous ferons les hypothèses suivantes :

1° Elles sont finies, continues et uniformes par rapport aux variables qui y figurent.

2° Elles admettent au moins des dérivées premières et secondes par rapport à ces mêmes variables.

Ceci posé, désignons par α_1, β_1, γ_1 les trois composantes du vecteur MN_1 ; par α_2, β_2, γ_2 les trois composantes du vecteur MN_2, etc. Nous aurons alors

$$(2) \qquad \begin{cases} X = \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i = \sum \alpha \\ Y = \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i = \sum \beta \\ Z = \sum_{i=1}^{i=n} \gamma_i = \sum \gamma \end{cases}$$

D'après les conditions du problème, on devra avoir

$$(3) \qquad \begin{cases} \varphi(a, b, c.\ \alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \varphi(a, b, c.\ \alpha_2, \beta_2, \gamma_2) + \ldots \\ \qquad = \varphi\left(a, b, c, \sum \alpha, \sum \beta, \sum \gamma\right) \\ \chi(a, b, c.\ \alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \chi(a, b, c.\ \alpha_2, \beta_2, \gamma_2) + \ldots \\ \qquad = \chi\left(a, b, c.\ \sum \alpha, \sum \beta, \sum \gamma\right) \\ \psi(a, b, c.\ \alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \psi(a, b, c.\ \alpha_2, \beta_2, \gamma_2) + \ldots \\ \qquad = \psi\left(a, b, c.\ \sum \alpha, \sum \beta, \sum \gamma\right) \end{cases}$$

La solution du problème revient donc à déterminer trois fonctions : φ, χ, ψ, telles que l'on ait pour chacune d'elles

$$(4) \qquad \sum \varphi(a, b, c.\ \alpha, \beta, \gamma) = \varphi\left(a, b, c \sum \alpha, \sum \beta, \sum \gamma\right)$$

Pour donner une idée de la méthode à suivre pour trouver la forme d'une telle fonction, nous réduirons les indices des α, β, γ à deux, nous serons alors ramené à la détermination d'une fonction telle que

$$(5) \quad \varphi(a, b, c.\ \alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \varphi(a, b, c.\ \alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \\ = \varphi(a, b, c.\ \alpha_1 + \alpha_2, \beta_1 + \beta_2, \gamma_1 + \gamma_2)$$

relation qui doit avoir lieu quelles que que soient les valeurs attribuées à α, β, γ. Prenons la dérivée des deux membres de (5) par rapport à α_1, nous aurons

$$(6) \quad \varphi'_{\alpha_1}(a, b, c.\ \alpha_1, \beta_1, \gamma_1) = \varphi'_{\alpha_1+\alpha_2}(a, b, c.\ \alpha_1 + \alpha_2, \beta_1, + \beta_2, \gamma_1 + \gamma_2)$$

prenons la dérivée des deux membres de (6) par rapport à α_2 nous aurons

$$\varphi''_{(\alpha_1+\alpha_2)^2} = 0;$$

par un calcul semblable, en prenant la dérivée des deux membres de (5) et (6) par rapport à β_1 et β_2, γ_1 et γ_2, on trouverait

$$(7) \quad \begin{cases} \varphi''_{(\beta_1+\beta_2)^2} = 0 \\ \varphi''_{(\gamma_1+\gamma_2)^2} = 0. \end{cases}$$

La fonction $\varphi(a, b, c.\ \alpha_1 + \alpha_2, \beta_1 + \beta_2, \gamma_1 + \gamma_2)$ est donc une fonction telle que ses dérivées secondes, par rapport à $\alpha_1 + \alpha_2$, $\beta_1 + \beta_2$, $\gamma_1 + \gamma_2$, sont identiquement nulles, elle est donc de la forme

$$\varphi = (\alpha_1 + \alpha_2) F(a, b, c) + (\beta_1 + \beta_2) G(a, b, c) + (\gamma_1 + \gamma_2) \\ H(a, b, c) + K(a, b, c)$$

F, G, H, K étant quatre fonctions finies, continues et uniformes de a, b, c et jouissant au moins des mêmes propriétés que celles attribuées par hypothèse à φ. Par un raisonnement bien connu, il est facile de voir qu'on aura dans le cas où le nombre des composantes α, β, γ est quelconque

$$\varphi\left(a, b, c.\ \sum \alpha, \sum b, \sum \gamma\right) = F(a, b, c) \sum \alpha + G(a, b, c) \sum \beta \\ + H(a, b, c) \sum \gamma + K(a, b, c)$$

et de même pour les fonctions χ et ψ. Nous pouvons donc écrire que

$$(8)\quad \begin{cases} \varphi(a,b,c.\ X,Y,Z)=F_1(a,b,c)X+G_1(a,b,c)Y+H_1(a,b,c)Z+K_1(a,b,c) \\ \chi(a,b,c.\ X,Y,Z)=F_2(a,b,c)X+G_2(a,b,c)Y+H_2(a,b,c)Z+K_2(a,b,c) \\ \psi(a,b,c.\ X,Y,Z)=F_3(a,b,c)X+G_3(a,b,c)Y+H_3(a,b,c)Z+K_3(a,b,c) \end{cases}$$

La solution du problème dépend donc en général, comme on voit, de 12 fonctions arbitraires. On peut, toutefois, réduire ces fonctions à un nombre moindre en faisant quelques hypothèses restrictives.

1re Hypothèse. — A un vecteur nul *donné* ne peut correspondre qu'un vecteur nul. Dans ce cas,

$$K_1=K_2=K_3=0;$$

mais la réciproque peut n'être pas vraie. φ, χ, ψ peuvent être nulles, en effet, sans que X, Y, Z le soient. Pour qu'au vecteur MN non nul corresponde un vecteur nul, il faut et il suffit que le déterminant

$$(9)\qquad \Delta=\begin{vmatrix} F_1 & G_1 & H_1 \\ F_2 & G_2 & H_2 \\ F_3 & G_3 & H_3 \end{vmatrix}\neq 0$$

si K_1, K_2, K_3 sont trois fonctions non nulles à la fois. Dans le cas où $K_1=K_2=K_3=0$ et si le déterminant (9) était nul, les équations (8) fourniraient pour X, Y, Z une infinité de valeurs non nulles, mais avec une indétermination d'ordre h, si les premiers mineurs du déterminant (9), qui ne s'annulent pas, sont d'ordre h.

2me Hypothèse. — On peut se proposer la question suivante, la loi doit, en outre, être telle qu'elle est indépendante de la direction des axes. Dans ce cas

$$K_1=K_2=K_3$$

et on doit avoir :

$$\varphi=F_1X+G_1Y+H_1Z+K_1$$
$$\varphi=F_2Y+G_2Z+H_2X+K_1$$
$$\varphi=F_3Z+G_3X+H_3Y+K_1$$

quelles que soient X, Y, Z, relations qui ne peuvent avoir lieu que si on a

$$F_1 = H_2 = G_3$$
$$F_2 = G_1 = H_3$$
$$F_3 = H_1 = G_2$$

Dans ce cas, les fonctions arbitraires se réduisent à quatre et même à trois, si à cette 2me hypothèse on joint la première.

On pourrait, maintenant, se proposer de déterminer les fonctions arbitraires en astreignant, en outre, les deux vecteurs MN et PQ à remplir certaines conditions; parmi le choix des conditions qu'on peut imposer, nous ne traiterons ici que le suivant:

Le vecteur PQ *doit, en outre, être perpendiculaire au plan déterminé par le vecteur* MN *et par le point* P.

L'équation du plan déterminé par le vecteur MN et le point P (a,b,c) est:

$$(10)\quad (Yc - Zb)(x - a) + (Za - Xc)(y - b) + (Xb - Ya)(z - c) = 0$$

X, Y, Z étant les composantes du vecteur MN.

a, b, c les coordonnées du point P.

x, y, z des coordonnées courantes.

Pour que le vecteur PQ, dont les composantes sont φ, χ, ψ, soit perpendiculaire au plan (10), il faut et il suffit que l'on ait

$$(11)\qquad \frac{Yc - Zb}{\varphi} = \frac{Za - Xc}{\chi} = \frac{Xb - Ya}{\psi} = k$$

k étant, en général, une fonction de a, b, c, $k(a, b, c)$; posons $k = \frac{1}{\rho}$, nous aurons alors

$$\varphi = \rho(Yc - Zb)$$
$$\chi = \rho(Za - Xc)$$
$$\psi = \rho(Xb - Ya)$$

c'est-à-dire, en se plaçant dans le cas le plus général,

$$(12)\qquad \begin{cases} F_1X + G_1Y + H_1Z + K_1 = \rho(Yc - Zb) \\ F_2X + G_2Y + H_2Z + K_2 = \rho(Za - Xc) \\ F_3X + G_3Y + H_3Z + K_3 = \rho(Xb - Ya) \end{cases}$$

Pour que les relations (12) aient lieu quelles que soient les valeurs de X, Y, Z, il faut et il suffit que l'on ait:

$$(13)\quad \begin{cases} F_1 = 0 & G_1 = \rho c & H_1 = -\rho b & K_1 = 0 \\ F_2 = -\rho c & G_2 = 0 & H_2 = \rho a & K_2 = 0 \\ F_3 = \rho b & G_3 = -\rho a & H_3 = 0 & K_3 = 0 \end{cases}$$

Ces relations (13) déterminent, comme on voit, à un facteur arbitraire $\rho\,(a, b, c)$, les fonctions arbitraires qui figurent dans φ, χ, ψ.

Ainsi, la loi la plus générale qui fasse correspondre à un vecteur donné MN *un vecteur* PQ *d'origine donnée perpendiculaire au plan déterminé par le vecteur* MN *et le point* P *et tel qu'il soit indifférent pour l'obtenir d'appliquer cette loi à des vecteurs* MN_1, MN_2, ..., *dont* MN *serait la résultante géométrique et de composer ensuite géométriquement les vecteurs correspondants* PQ_1, PQ_2, ..., *obtenus ou bien de déduire directement le vecteur* PQ *du vecteur* MN, peut s'exprimer au moyen des trois relations suivantes:

$$(14)\quad \begin{cases} \varphi = \rho(a, b, c)[Yc - Zb] \\ \chi = \rho(a, b, c)[Za - Xc] \\ \psi = \rho(a, b, c)[Xb - Ya] \end{cases}$$

X, Y, Z étant les composantes du vecteur MN, et a, b, c étant les coordonnées du point P.

Rappelons, maintenant, l'énoncé du théorème de *Varignon*(¹).

Étant donnés plusieurs vecteurs issus d'un même point O, *le moment de la résultante de tous ces vecteurs par rapport à un autre point* A *est la somme géométrique des moments des vecteurs composants.*

Cet énoncé se traduit analytiquement de la façon suivante: Désignons par a, b, c les coordonnées du point A rapporté à un système d'axes rectangulaires, par X_k, Y_k, Z_k les composantes d'un des vecteurs Ok, par X, Y, Z les composantes du vecteur résultant OR et par L, M, N les composantes du moment de ce vecteur. On sait que l'on a

$$X = \sum X_k,\ Y = \sum Y_k,\ Z = \sum Z_k$$

$$L_k = bZ_k - cY_k,\ M_k = cX_k - aZ_k,\ N_k = aY_k - bX_k$$

(¹) L'énoncé du théorème de Varignon n'est pas tout à fait cela: Varignon a simplement démontré *que le moment de la résultante de plusieurs vecteurs par rapport à un*

et enfin

$$L = bZ - cY,\ M = cX - aZ,\ N = aY - bX \tag{15}$$

Si nous rapprochons, maintenant, les relations (14) et (15), nous voyons que le théorème de *Varignon* correspond au cas où la fonction $\rho\ (a, b, c) = -1$; il n'est, comme on le voit, qu'un cas particulier du théorème général que nous avons donné. D'ailleurs, si on se reporte aux équations (11) et si on y fait $\rho = -1$, on a :

$$\varphi = bZ - cY$$
$$\chi = cX - aZ$$
$$\psi - aY - bX$$

Il suffit alors de remarquer que

$$bZ - cY = \begin{vmatrix} b & c \\ Y & Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ b & c & 1 \\ Y & Z & 1 \end{vmatrix}$$

n'est pas autre chose que le double de l'aire du triangle formé en projetant sur le plan des yz le vecteur MN et en joignant les extrémités de cette projection à la projection du point P sur le même plan. Cette remarque permet de donner une interprétation géométrique de la loi et de retrouver la définition du moment d'un vecteur soit par rapport à un point, soit par rapport à un axe.

Remarque. — Nous avons dit qu'on passait des formules (11) aux formules (15) en posant $\rho\ (a, b, c) = -1$, mais il faut remarquer que les formules (11) ont été obtenues sans faire aucune convention sur l'orientation du plan MNP, tandis que les formules (15) sont obtenues en faisant, comme on sait, la convention du sens positif de rotation autour d'un axe.

axe est égal à la somme des moments des vecteurs composants par rapport à ce même axe. Mais il est facile de passer de cet énoncé à celui que nous avons donné. (Voir Appell, *Traité de Mécanique rationnelle*, t. Ier, p. 11.)

Action du gaz ammoniac sec sur le triiodure de phosphore;

Par M. C. HUGOT.

Le triiodure de phosphore ne paraît pas être attaqué par le gaz ammoniac à des températures inférieures à — 65°. On a pu faire condenser à ces températures l'ammoniac liquide sur du triiodure de phosphore sans que celui-ci paraisse modifié. Mais si la température du bain s'élève lentement au-dessus de — 65°, on constate que l'iodure rouge disparaît peu à peu. La substance prend, avant de se dissoudre, une teinte jaunâtre et communique cette coloration au liquide épais dans lequel elle baigne. Lorsque l'iodure de phosphore a complètement disparu, on fait condenser de nouveau du gaz ammoniac. Cette addition ne modifie pas la coloration du liquide et ne lui apporte aucun trouble.

Abandonné à la température ordinaire, le liquide brunit. Après 10 ou 12 heures, il laisse déposer une poudre très fine, brune, qui paraît un peu soluble dans le liquide et lui communique une coloration brune.

On obtient, en laissant dégager tout l'ammoniac qui peut partir à la température ordinaire, un liquide épais tenant en suspension le corps brun. En faisant le vide dans l'appareil, on provoque un nouveau dégagement de gaz ammoniac. Il reste dans l'appareil une masse composée du corps brun et d'une substance blanche. Le corps blanc est de l'iodure d'ammonium ; le liquide stable à la température ordinaire est l'iodure d'ammonium ammoniacal de M. Troost, de formule $AzH^4I, 3AzH^3$.

Le corps jaune qu'on entrevoit au moment de l'attaque du triiodure de phosphore, et qu'on peut faire apparaître en provoquant la prise en masse de l'iodure d'ammonium ammoniacal $AzH^4I, 3AzH^3$, est probablement de l'amidure de phosphore, stable seulement aux très basses températures et très soluble dans l'iodure d'ammonium ammoniacal ou dans l'ammoniac liquide tenant ce dernier corps en dissolution. Ce serait l'amidure de phosphore qui communiquerait à ce liquide la coloration jaune signalée plus haut.

La réaction qui s'effectuerait dans les limites de température indiquées serait donc :

$$15AzH^3 + PI^3 = 3(AzH^4I, 3AzH^3) + P(AzH^2)^3.$$

Mais ce corps jaune entrevu ne *peut être séparé*. Les conditions dans lesquelles on l'obtient, son instabilité à des températures relativement basses donnent une grande incertitude à la formule qui lui est attribuée.

D'autre part, le corps brun, qui se dépose rapidement à la température ordinaire et plus lentement aux températures un peu inférieures à 0°, paraît provenir de la décomposition de ce corps jaune. Étant beaucoup moins soluble dans l'iodure d'ammonium que ce dernier, il se sépare du reste du liquide. On peut, en effectuant les lavages à ammoniac liquide, à basse température et avec la plus grande rapidité, séparer une assez grande quantité de ce corps brun de l'iodure d'ammonium ammoniacal, dans lequel il est en suspension. Mais il n'est pas possible de le laver sans en entraîner. Il faut en outre attendre la précipitation complète de ce corps. Avec des lavages effectués trop tôt, le liquide qui en provient brunit de nouveau. On a encore un dépôt brun.

Avant d'écrire la formule de réaction et de tirer une conclusion des faits exposés plus haut, on a effectué la série des opérations et des analyses suivantes :

L'iodure de phosphore en expérience a été exactement pesé. Le poids de l'ammoniac absorbé ou entré en combinaison est connu en pesant l'appareil à 0° lorsqu'il ne se dégage plus de gaz. En faisant le vide dans l'appareil maintenu un peu au-dessus de 0°, on a le mélange d'iodure d'ammonium AzH^4I et du corps brun. Des pesées faites avant chacune de ces opérations donnent le poids d'ammoniac combiné à l'iodure d'ammonium. Elles fournissent également le poids du mélange d'iodure d'ammonium et du corps brun.

Enfin la portion du corps brun qu'on a pu isoler dans une des branches de l'appareil a été traitée par l'acide azotique étendu dans des conditions telles qu'aucune trace de phosphore ou d'ammoniac n'a échappé. Le phosphore, transformé en acide phosphorique, est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium. L'ammoniaque est déterminée par les méthodes ordinaires.

Le poids d'ammoniac combiné à 0°, lorsque le corps brun est entièrement précipité, indique que, pour une molécule de triiodure de phosphore, 13,5 molécules d'ammoniac ont été employées. De plus, l'analyse directe du corps brun donne des résultats qui oscillent autour de la formule $P^2(AzH)^3$. On aurait donc de l'imidure de phosphore.

La réaction qui rend compte de sa formation peut s'écrire :

$$2PI^3 + 27AzH^3 = 6(AzH^4I, 3AzH^3) + P^2(AzH)^3.$$

La précipitation de l'imidure de phosphore dans l'ammoniac liquide proviendrait de la décomposition lente de l'amidure de phosphore d'après la réaction

$$2P(AzH^2)^3 = P^2(AzH)^3 + 3AzH^3.$$

Sous l'action de la chaleur, l'imidure de phosphore se décompose lentement. On le constate en le chauffant à l'abri de l'air. Dans le vide la décomposition est plus rapide. Il ne se dégage que de l'ammoniac. Entre 250 et 300°, il prend une teinte rougeâtre. D'après le poids d'ammoniac dégagé, ce corps rouge serait de l'azoture de phosphore PAz.

Ce dernier se décomposerait à son tour au rouge sombre partiellement en phosphore et azote. La destruction n'est jamais complète. En ouvrant l'appareil à ce moment, on perçoit nettement l'odeur de phosphore. Des vapeurs de phosphore sortent et donnent à l'air des fumées blanches d'anhydride phosphorique.

Essais de formation des alliages de fer et de bismuth;

Par M. Ém. VIGOUROUX.

Nous avons procédé de deux façons : 1° par voie aluminothermique; 2° par action directe.

I. — Procédé aluminothermique.

1er essai. — Nous prenons :

Oxyde de fer rouge.	300 grammes.
Oxyde de bismuth	50 —
Aluminium en poudre	100 —

Le mélange parfaitement sec est mis dans un creuset en magnésie maintenu extérieurement par une carcasse en tôle. La réaction est amorcée avec le mélange bioxyde de baryum et aluminiun en poudre.

On constate une très forte élévation de température, accompagnée de quelques projections et d'abondantes fumées d'oxyde de bismuth qui viennent se condenser sous forme de poudre jaune tout autour du creuset. La matière, complètement fondue, est soumise à un refroidissement lent par introduction du creuset qui la contient dans un four Perrot très chaud que l'on éteint au moment même.

Après refroidissement, il apparaît à l'intérieur du creuset, d'abord un petit culot bien venu, inclus dans la masse et pesant 25 grammes; ensuite, contre le revêtement de tôle, la majeure partie de l'alliage qui s'était infiltrée à travers les fentes de la paroi de magnésie, en raison de sa grande fusibilité, sans doute. Quelques morceaux suffisamment exempts de scorie peuvent en être retirés.

Le culot inclus, du poids de 25 grammes, présente l'aspect franchement métallique; il n'est ni dur ni cassant et se laisse aisément travailler à la lime. Un petit prélèvement de sa limaille (1 gramme environ) est soumis à l'action des réactifs. L'acide chlorhydrique ordinaire étendu, à moins de 5 p. 100, est capable de lui faire subir une attaque vive, même à froid. On aperçoit quelques flocons noirs flotter dans le liquide, mais il suffit de chauffer très légèrement, vers la fin, pour qu'en moins d'une heure, la totalité des grains ait disparu, sans abandon du moindre résidu. La liqueur limpide, ainsi obtenue, est étendue d'eau, puis traitée par l'hydrogène sulfuré; il n'apparaît qu'un très léger précipité noir ne révélant, par conséquent, que de très faibles traces de bismuth.

La partie infiltrée de l'alliage a été essayée par le même réactif. 2,794 grammes de ce produit, réduit en limaille, ont été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique étendu. Au bout de quelques heures, les flocons noirs, qui apparaissaient encore dès le début, se dissolvaient complètement et le tout disparaissait sans trace de résidu. La liqueur, étendue d'eau, était traitée pour dosage du bismuth et l'analyse n'y a révélé qu'une proportion de ce métal très faible : 0,75 p. 100 environ.

Il est donc vraisemblable que le bismuth naissant est presque totalement éliminé par vaporisation, au cours de la réaction, et que s'il

s'allie avec le fer, l'alliage n'est pas stable à la température élevée à laquelle le porte la réaction.

C'est surtout pour avoir une confirmation de ces résultats que nous avons effectué le deuxième essai suivant :

2e *essai.* — Nous avons fait réagir :

Oxyde rouge de fer.	320	grammes.
Aluminium en grosse limaille. .	80	—
Bismuth métallique en gros fragments	50	—
Bismuth métallique en poudre. .	20	—

Nous nous sommes attaché à faire entrer le plus de bismuth possible dans la constitution du culot, en en plaçant un gros fragment au fond du creuset, pour retarder sa vaporisation, et en n'utilisant que de l'aluminium à l'état de grosse limaille, afin de ralentir le dégagement de chaleur. Les résultats n'ont pas répondu à nos désirs; dès que la réaction a été amorcée, le bismuth s'est vaporisé brusquement en projetant la masse incandescente au dehors et, l'expérience terminée, le creuset était à peu près vide.

Il restait cependant un petit nodule métallique atteignant le poids de 10 grammes. Nous l'avons attaqué, à une douce chaleur, pendant trois jours, par l'acide chlorhydrique étendu, en évitant le contact de l'air autant que possible. Il s'est dissous du fer en grande quantité, mais du fer uniquement, car la liqueur d'attaque n'engendrait pas de précipité lorsqu'on la soumettait à l'épreuve de l'hydrogène sulfuré. Durant l'action, il apparaissait peu à peu une substance solide brunâtre qui flottait dans la liqueur; elle contenait du bismuth vraisemblablement. Après l'avoir épuisée par l'acide chlorhydrique étendu, on la reprenait par l'acide azotique qui la dissolvait entièrement, puis on traitait à mort ce liquide par l'hydrogène sulfuré qui précipitait le bismuth; un dosage rapide effectué ensuite en décelait 2 p. 100 dans l'alliage. Quant à la liqueur filtrée, elle ne précipitait plus par l'ammoniaque, d'où absence de fer dans le résidu floconneux.

Il résulte de ces faits que ce nodule de fer, très pauvre en bismuth, (2 p. 100) abandonne complètement ce dernier et à l'état de pureté lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique étendu.

Devant la difficulté constatée à incorporer au fer du bismuth en quantité notable par voie aluminothermique, nous avons eu recours à l'action directe.

II. — Action directe du fer et du bismuth.

1er essai. — Nous prenons :

Fer.	25 grammes.
Bismuth.	5 —

Nous mélangeons intimement les deux métaux en poudre et nous plaçons le mélange dans une nacelle en magnésie pure. Cette dernière est introduite dans un tube en porcelaine chauffé par un four à gaz capable de fournir une température de 1100°-1200°. Pendant la chauffe, qui dure quatre heures environ, un courant lent d'hydrogène très pur et très sec traverse le tube.

Après refroidissement, nous trouvons dans la nacelle une matière non fondue, mal agglomérée, légère et poreuse, et nous recueillons, vers la sortie du tube, un globule de bismuth, pesant près de cinq grammes, qui est venu s'y condenser par volatilisation.

Dans la partie du métal contenu dans la nacelle, nous prélevons un gramme environ de matière et nous le traitons par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, à une douce chaleur. Il y a attaque, désagrégation et dissolution complète finalement. Dans la solution, très chargée en fer, nous avons cherché le bismuth au moyen de l'hydrogène sulfuré. Il n'en apparaît que des traces; ce qui ne doit pas surprendre, attendu que la majeure partie de ce corps a distillé au cours de la chauffe.

2e essai. — Effectué avec les proportions suivantes :

Fer	5 grammes.
Bismuth.	50 —

Les deux métaux en poudre sont encore mélangés intimement, puis chauffés, pendant trois heures environ, dans un courant d'hydrogène, à une température qui était certainement d'une centaine de degrés inférieure à la précédente.

On trouve, dans la nacelle, un alliage bien fondu et, en dehors,

déposés sur les parois du tube, deux ou trois nodules de métal fondu, constitué par du bismuth qui avait encore distillé pendant la chauffe. L'alliage a été analysé rapidement de la façon suivante : dissolution dans l'acide azotique, puis ébullition avec de l'acide chlorhydrique et évaporation de l'excès d'acide ; reprise par l'eau, traitement par l'hydrogène sulfuré, filtration. La liqueur filtrée, d'abord suffisamment bouillie, puis oxydée par l'acide azotique, et finalement traitée par l'ammoniaque, abandonne son fer. Le précipité de sulfure de bismuth est dissous, avec son filtre, dans l'acide azotique concentré, puis le bismuth est de nouveau précipité par le carbonate d'ammoniaque.

On trouve :

Fer.	20,33	p. 100.
Bismuth.	79,25	—
	99,58	

Cet alliage de fer à 79,25 p. 100 de bismuth est blanc, cristallin, cassant. Environ deux grammes sont pulvérisés et soumis, à une douce chaleur, à l'action de l'acide chlorhydrique pur du commerce à 15 p. 100. Il y a attaque vive d'abord, ralentissement ensuite et arrêt finalement; la liqueur renferme beaucoup de fer, mais elle ne décèle pas trace de bismuth. On cherche si le résidu contient encore du premier métal. Une petite quantité est dissoute dans l'acide azotique et, dans la liqueur d'où l'on élimine le bismuth par l'hydrogène sulfuré, on recherche ensuite ce fer : l'ammoniaque en décèle encore.

Ce résidu est alors convenablement pulvérisé, puis épuisé de son fer par traitement à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique à 25 p. 100; une légère attaque se manifeste; on la prolonge durant toute une journée; l'essai de petits prélèvements de liqueur indique qu'en même temps que le fer, il se dissout du bismuth, mais en faible quantité.

Finalement, le dernier résidu est lavé successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis séché à l'étuve à 80°. Il apparait sous forme de poudre métallique, brillante, qui, soumise à l'analyse, ne renferme pas trace de fer. C'est du bismuth uniquement. Du reste, ce résidu n'est pas attirable à l'aimant, tandis que l'alliage qui l'a fourni est nettement magnétique, de même que les autres alliages de fer et de bismuth étudiés par nous.

CONCLUSION. — Les essais de formation des alliages de fer et de bismuth, par voie aluminothermique, n'ont donné que des résultats infructueux, soit que l'on réduise par l'aluminium en poudre le mélange des deux oxydes, soit qu'on incorpore du bismuth métallique à l'oxyde de fer destiné à être réduit par l'aluminium. Dans les deux cas, en raison de la température élevée que développe la réaction, le bismuth est vaporisé, de sorte que le fer n'en retient que des traces.

Bien plus fructueux sont les essais d'union directe des deux métaux purs; mais s'il est nécessaire de les porter à une température suffisante pour les amener à constituer un alliage bien fondu, il est prudent de ne chauffer ni trop fort ni trop longtemps, sous peine de voir le bismuth se séparer à l'état de vapeurs.

Les alliages fer-bismuth, formés à température modérée, ne paraissent pas constituer de composés définis; ce sont de simples mélanges.

Préparation de certains alliages de fer et de plomb;

Par M. ÉM. VIGOUROUX.

Nous avons entrepris ces essais pour savoir comment se comporte le plomb en présence du fer chimiquement pur, absolument exempt de carbone, silicium et même de manganèse à l'état de simples traces.

1er Essai. — Nous mettons en présence:

Oxyde de fer noir.	300 grammes.
Oxyde de plomb	50 —
Aluminium finement limé. . . .	90 —

L'oxyde de plomb, complètement pur, a été calciné au préalable à une température d'environ 300° dans une coupelle en fer. L'amorce a été constituée avec un mélange de cet oxyde et d'aluminium en poudre fine, dans la proportion de 10 grammes d'oxyde de plomb pour 1 gramme de métal réducteur.

La réaction a été provoquée en une seule fois, l'oxyde de fer étant très dense et le mélange tenant en totalité dans le creuset de magnésie.

Il s'est produit une réaction très vive, accusée par des projections et d'abondantes fumées jaunes d'oxyde de plomb. La masse est abandonnée à un refroidissement lent, puis examinée.

Le culot, qui avait un peu pénétré dans le fond du creuset, est lourd, non cassant; son poids égale 155 grammes. A l'aide de la lime nous en détachons 5,2 grammes que nous traitons, à chaud, par l'acide chlorhydrique ordinaire à 15 p. 100. L'attaque qui se produit est assez vive; peu à peu, la limaille se dissout presque en totalité et l'on obtient une liqueur qui, filtrée et traitée par l'hydrogène sulfuré, n'accuse pas trace de plomb. Le résidu abandonné sur le filtre et qui était constitué par quelques flocons noirs flottant dans la liqueur d'attaque, pesé sur filtre taré, représentait moins de 0,05 p. 100 du poids de la matière primitive. Il s'est dissous dans quelques gouttes d'acide azotique et la solution traitée, de la façon ordinaire par l'hydrogène sulfuré, n'a laissé percevoir qu'une très légère coloration noire de sulfure de plomb. Il est probable que ce plomb était dû à des fragments de scorie, de sorte que l'on peut admettre qu'en opérant, dans nos conditions, par voie aluminothermique, la température est trop élevée pour que le plomb reste allié avec le fer. Pour éviter la volatilisation du premier métal, nous avons expérimenté à plus basse température.

2me *Essai.* — Nous préparons du plomb chimiquement pur et nous le faisons réagir directement sur le fer pur en poudre en chauffant le mélange des deux métaux dans une nacelle en magnésie soutenue par une nacelle en tôle, l'intervalle étant garni de magnésie calcinée. Le tout est introduit dans un tube en porcelaine traversé par un courant d'hydrogène et chauffé à une température qui n'a jamais atteint le point de fusion de la porcelaine. Les proportions des métaux réagissants étaient :

Fer.	30	grammes.
Plomb.	5	—

Nous n'avons pas pu éviter la distillation du plomb pendant la chauffe, et nous trouvons, dans la nacelle, un petit lingot poreux non fondu. Un petit fragment, traité par l'acide chlorhydrique à 15 p. 100, s'attaque légèrement à froid ; à chaud, l'action est plus vive, le morceau se désagrège et finalement la dissolution est complète. La liqueur ne contient que de très faibles traces de plomb.

3me essai. — Nous prenons :

Fer réduit en poudre	10 grammes.
Plomb pur en fragments.	100 —

Le dispositif précédent est employé et la chauffe dure environ trois heures dans un courant d'hydrogène. Nous constatons qu'il distille encore du plomb que l'on retrouve en gouttelettes fines dans les parties froides du tube de porcelaine.

Le lingot obtenu est bien fondu et d'apparence homogène : sa malléabilité est comparable à celle du plomb ; on y trouve à l'analyse :

Fer	11,25
Plomb.	88,63
	99,88

Nous en détachons de petits fragments à l'aide de la lime et nous effectuons les essais suivants :

Acide acétique cristallisable : ne produit pas d'attaque bien sensible, même à l'ébullition ; au bout de plusieurs heures, la liqueur ne contient que de très faibles quantités de plomb.

Acide chlorhydrique du commerce à 10 p. 100 : action lente, même à chaud ; à 25 p. 100 : effet plus rapide, à chaud ; il passe aussitôt du plomb dans la liqueur et l'attaque est complète au bout de vingt-quatre heures.

Nous avons déterminé la nature du résidu obtenu à différents moments de l'attaque par l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, maintenu à l'ébullition. Nous prenons 12^gr^80 de l'alliage, et après diminution notable, nous lavons le résidu successivement à l'eau chaude (pour dissoudre le chlorure de plomb), puis à l'alcool et à l'éther. Son poids est de 4,460 grammes, ce qui correspond à une attaque d'environ 63 p. 100. L'analyse décèle 3,25 p. 100 de fer, dans ce résidu. Ensuite, 4^gr^12 de cet alliage à 3,25 p. 100 sont repris par le même liquide et attaqués pendant quatorze heures ; le nouveau résidu pesant 2^gr^76 (attaque d'environ 40 p. 100), ne décèle plus que des traces de fer.

Mode d'analyse. — Dissoudre l'alliage fer-plomb dans l'acide azotique étendu ; ajouter de l'acide sulfurique et évaporer jusqu'à déga-

gement de vapeurs de ce dernier acide: l'acide azotique est chassé. Laisser refroidir, étendre d'eau, filtrer. Le plomb reste sur le filtre à l'état de sulfate; le fer, contenu dans la liqueur, est précipité par l'ammoniaque.

Conclusion. — Le fer et le plomb ne se combinent pas, d'après nos essais. La chaleur sépare le plomb d'avec le fer par volatilisation, lorsqu'on cherche à former ces alliages par voie aluminothermique. Par voie directe, on peut bien obtenir des alliages, mais encore le plomb tend à se séparer sous l'action de la chaleur, surtout s'il est en proportion relativement faible. En prenant des lingots à teneur élevée en plomb, on arrive à les épuiser, par l'acide chlorhydrique étendu, du fer qu'ils renferment, de sorte que le résidu est uniquement constitué par du plomb.

Séance du 8 juin 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

La Société, sur la proposition de M. Gayon, adresse ses plus sincères félicitations à son président, M. Barbarin, qui vient d'être élu membre correspondant de l'Institut littéraire et scientifique de Coïmbre.

M. Lamy, architecte, présenté par MM. Loiseleur et Barbarin, est élu membre titulaire de la Société.

M. le docteur Lauga, présenté par MM. Barthe et Loiseau, est élu membre titulaire de la Société.

Quelques expériences sur les alliages de fer et d'antimoine.

Par M. Ém. VIGOUROUX.

Les expériences effectuées sur les alliages de fer et d'antimoine sont excessivement nombreuses; mes recherches ont porté de préférence sur

leur mode de formation soit par voie aluminothermique, soit par voie directe.

I. — Voie aluminothermique.

1er essai. — Je prends :

Oxyde rouge de fer.	300	grammes.
Oxyde d'antimoine (Sb^2O^5). . . .	50	—
Aluminium en poudre.	109	—

L'oxyde de fer et l'anhydride antimonique, intimement mélangés, sont chauffés ensemble dans un creuset, au four Perrot, à une température inférieure au rouge, puis mélangés à l'aluminium encore chauds, dans un mortier.

La réaction était amorcée au moyen d'un mélange de bioxyde de baryum et d'aluminium. Elle s'effectuait dans de très bonnes conditions, mais le culot, parfaitement fluide, s'étant infiltré à travers les fentes de la magnésie, produites au cours de la réaction, il n'a été possible que de séparer quelques grains d'alliage. On s'en est tenu à une analyse rapide, qui a décelé 10 p. 100 d'antimoine environ dans ce fragment de culot brut.

2me essai. — A été effectué avec :

Oxyde de fer rouge.	250	grammes.
Oxyde d'antimoine	100	—
Antimoine métal en poudre . . .	150	—
Aluminium en poudre	90	—

L'oxyde d'antimoine utilisé répondait à la formule Sb^2O^3 ; il avait été fondu et pilé à l'avance, puis chauffé au rouge naissant avec l'oxyde de fer, auquel il avait été intimement mélangé au préalable.

La réaction s'est amorcée très difficilement, sans doute à cause de la grande quantité d'antimoine métal ; il a fallu ajouter, à la partie supérieure, un mélange de 20 grammes d'oxyde de fer et 6 grammes d'aluminium en poudre fine : alors la réaction est devenue très vive, elle s'est même terminée par des projections.

Le culot formé est à peu près fondu en tous ses points ; il est très cassant et son poids est de 150 grammes. L'acide chlorhydrique n'a pas

d'action sensible ; il entraîne seulement des traces de fer. L'acide azotique le dissout complètement ; les sulfures alcalins paraissent l'attaquer d'une façon plus modérée. Les proportions de fer et de bismuth, trouvées par l'analyse, sont les suivantes :

Fer.	46,60 p. 100.
Antimoine.	52,85 —
	99,45

Nous avons prélevé 1,850 gramme de cet alliage finement pulvérisé et l'avons fait bouillir, pendant une demi-heure environ, avec une solution assez étendue de sulfure de potassium (préparée en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré à refus dans une solution de potasse à 20 p. 100). La liqueur brunit et il apparaît peu à peu un précipité noir, pulvérulent, très léger. Nous décantons, puis réitérons l'action de cette liqueur. Finalement, nous nettoyons le résidu par l'acide chlorhydrique concentré ; la matière noire disparaît en dégageant de l'hydrogène sulfuré (dû au sulfure de fer) et, dans la liqueur d'attaque, nous retrouvons du fer et de l'antimoine. Le résidu ne pèse plus que 0,765 gramme, ce qui correspond à une perte de 59 p. 100 ; et son analyse fournit :

Fer.	45,35 p. 100.
Antimoine.	53 —

Ces pesées montrent que l'attaque par les sulfures alcalins n'en change que très peu la composition.

3me essai. — Nous prenons :

Oxyde de fer rouge.	300 grammes.
Aluminium en poudre fine. . . .	95 —
Antimoine métallique pulvérisé. .	30 —

L'oxyde de fer est calciné au rouge sombre, puis incorporé, encore chaud, au mélange de poudres d'aluminium et d'antimoine sortant d'une étuve à 100°. La réaction est provoquée à l'aide de l'amorce bioxyde de baryum et aluminium.

Le culot obtenu est très homogène et complètement fondu ; grenu, très cassant et pèse 150 grammes. Sa composition est la suivante :

Fer.	89,55 p. 100.
Antimoine.	10,82 —
	100,37

L'acide chlorhydrique concentré et froid n'a pas d'action ; à chaud, il passe un peu de fer dans la liqueur. L'acide azotique l'attaque complètement.

On a effectué un prélèvement d'environ 1,5 gramme qu'on a pulvérisé, puis traité par l'acide chlorhydrique bouillant doublé d'eau. On a séparé ainsi une poudre lamellaire, à éclat métallique, qui, soumise à l'analyse, a fourni :

	I	II
Fer.	90,65 p. 100	90,15 p. 100.
Antimoine. .	»	10,15 —
		100,30

Donc, la composition de l'alliage n'a pas sensiblement changé.

II. — Voie directe.

1er essai. — On prend :

Fer pur	8 grammes.
Antimoine métal	75 —

Les deux poudres sont mélangées aussi intimement que possible dans un mortier, puis placées sur une nacelle en magnésie soutenue par un petit revêtement en tôle, l'intervalle étant rempli de magnésie calcinée. Le tout est chauffé, autour de 1200°, dans un tube en porcelaine, au sein d'une atmosphère d'hydrogène. La chauffe dure environ deux heures et demie.

Le culot s'est un peu oxydé à la surface ; toutefois, on met à nu un lingot homogène renfermant 89 p. 100 d'antimoine. Dans l'acide chlorhydrique ordinaire à 10 p. 100, ce corps ne s'attaque pas à froid ; mais, en élevant peu à peu le degré de l'acide et en faisant bouillir, on arrive (avec un acide titrant environ 50 p. 100) à dissoudre du fer et

de l'antimoine en quantités notables. En variant les liquides d'attaque, on n'a pas pu arriver à faire entrer en solution de l'antimoine exempt de fer.

2me *essai.* — Effectué avec les proportions :

Fer pur.	30 grammes.
Antimoine métal	5 —

L'opération a été conduite comme dans le premier essai. Le culot, mal fondu, titre 16 p. 100 d'antimoine. Un prélèvement, finement pulvérisé, est mis en présence de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. A froid, l'attaque est presque nulle; mais, à chaud, elle a lieu et l'on constate facilement qu'il se dissout des quantités notables de fer et des traces d'antimoine seulement. On abandonne cette poudre à l'action de l'acide chlorhydrique, à une douce chaleur, pendant vingt-quatre heures ; on décante le liquide et l'on recommence ainsi plusieurs fois avec de l'acide à 30 p. 100, en faisant bouillir à la fin, jusqu'à ce que l'attaque paraisse terminée. Le résidu, lavé successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis séché rapidement, est soumis à l'analyse. On trouve :

Fer.	58,14 p. 100.
Antimoine.	40,85 —
	98,99

Comme il est possible que le fer et l'antimoine ne soient unis qu'en partie, la fusion du culot étant imparfaite, ce qui expliquerait pourquoi une grande partie du fer s'enlève facilement, nous effectuons l'essai suivant :

3me *Essai.* — S'effectue sur :

Fer pur.	50 grammes.
Antimoine.	50 —

Les deux métaux, en poudre, sont mélangés intimement, comprimés, puis chauffés pendant quatre heures environ dans un courant d'hydrogène à 1,200°. On retire un lingot bien fondu, blanc, brillant, cassant, titrant 52,17 p. 100 d'antimoine.

L'acide chlorydrique à 25 p. 100 ne l'attaque pas à froid ; à chaud, légère attaque, surtout à l'ébullition. Il passe d'abord du fer dans la liqueur, mais pas d'antimoine ; en prolongeant l'action pendant plusieurs jours, il ne passe finalement plus que des traces de fer et de l'antimoine qui commence à se dissoudre. Le résidu est constitué, à ce moment, par :

Fer.	15,30	p. 100.
Antimoine.	84,58	—
	99,88	

5,75 grammes sont prélevés et traités, dans l'hydrogène, par de l'acide chlorhydrique à 25 p. 100. On abandonne l'appareil à l'ébullition, pendant vingt-quatre heures, dans un réfrigérant à reflux ; le résidu, qui ne pèse plus que 1,98 gramme (soit une perte d'environ 80 p. 100), est soumis à l'analyse ; on a :

Fer.	15,30	p. 100.
Antimoine.	84,30	—
	99,60	

Enfin, 1,771 gramme de ce résidu à 84,30 p. 100 d'antimoine est attaqué encore pendant vingt-quatre heures, dans l'hydrogène, par l'acide chlorhydrique à 30 p. 100, bouilli au préalable. Le résidu, pesant 1,241 gramme (perte 30 p. 100 environ), a fourni à l'analyse :

Fer.	10,45	p. 100.
Antimoine.	89,11	—
	99,56	

Tous ces culots et leurs résidus, abandonnés par les acides, sont influencés par le barreau aimanté. Ces diverses expériences portent à admettre que le fer et l'antimoine s'allient sans former de composé défini.

Préparation et propriétés des alliages de manganèse et d'antimoine;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de manganèse et d'antimoine n'ont guère été étudiés jusqu'ici ; la seule mention qui en soit faite dans la littérature chimique est due à MM. Troost et Hautefeuille (1), qui, à propos d'une étude calorimétrique sur les carbures, siliciures et borures de fer et de manganèse, signalent que le carbure de manganèse chauffé avec du cuivre ou de l'antimoine forme avec ces corps des alliages complètement exempts de carbone.

PRÉPARATION. — J'ai obtenu ces alliages de deux façons différentes : soit en réduisant par l'aluminium en poudre le mélange des oxydes en proportions convenables, soit en fondant ensemble les métaux purs.

I. RÉDUCTION DES OXYDES. — Ce premier mode de formation s'applique surtout aux alliages riches en manganèse et par conséquent difficilement fusibles.

J'ai pu ainsi préparer deux alliages :

Alliage n° 1. — On a mis en œuvre les proportions suivantes de matières :

Oxyde d'antimoine (Sb^2O^3). . . .	60 grammes.
Oxyde de manganèse (Mn^3O^4). . .	300 —
Aluminium en poudre.	95 —

La réaction est amorcée par un mélange de bioxyde de manganèse et d'aluminium fin que l'on enflamme au moyen d'un fil de magnésium (2); si les poudres sont bien sèches, la réaction est calme et,

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IX, p. 65.

(2) Pour le détail des expériences, voir les précédentes notes : *Comptes rendus de la Société des Sciences physiques et naturelles*, séances du 19 février, du 5 mars et du 3 décembre 1903 ; du 14 avril et du 10 novembre 1904.

malgré le dégagement de quelques vapeurs d'antimoine, on obtient après refroidissement un culot bien fondu et homogène se séparant nettement de la scorie. L'analyse le montre formé exclusivement de manganèse et d'antimoine dans les proportions suivantes :

Alliage n° 1 :

Manganèse.	69,25
Antimoine	39,17
	99,42

Alliage n° 2. — Dans la préparation de cet échantillon, on a remplacé l'oxyde d'antimoine par le métal pur, introduit au cours de la réaction en fragments de la grosseur d'une noisette; sa composition est la suivante :

Alliage n° 2 :

Manganèse.	75,28
Antimoine.	24,35
	99,63

Dans ces essais, je me suis surtout efforcé d'obtenir des alliages exempts de toute impureté, de fer en particulier, et à cet effet une attention spéciale était portée sur les corps mis en œuvre.

Nous avons aisément trouvé dans le commerce du bioxyde de manganèse pur, exempt de silicium, mais il contient généralement des traces de fer; de plus, cet oxyde est toujours insuffisamment lavé et souillé de sels de potassium, susceptibles d'être réduits ultérieurement par l'aluminium. Pour le purifier, on l'a fait bouillir avec de l'acide azotique concentré, qui enlève les dernières traces de fer; puis on le lave soigneusement et on le calcine; on le met ensuite en pâte avec de l'eau dans un mortier et on le lave plusieurs fois par décantation. On le jette alors sur un filtre en toile, on le passe à la presse et on le calcine fortement, de manière à obtenir l'oxyde salin brun Mn^3O^4.

La poudre d'aluminium que l'on rencontre dans le commerce est généralement obtenue par fusion et brassage du métal mou; aussi est-elle la plupart du temps très impure. Le meilleur procédé pour obtenir

un bon produit consiste à attaquer à la lime des barreaux de métal pur (1); avec des tamis appropriés, on peut avoir toutes les grosseurs de grain. On introduit ainsi, il est vrai, du fer dans la limaille, mais il est aisé de l'enlever au moyen d'un aimant. Avec un électroaimant puissant (2) on remarque que l'on enlève ainsi non seulement tout le fer métallique introduit par la lime, mais encore certaines parcelles d'aluminium (ces parcelles sont cependant bien moins attirées que le fer pur). Si l'on analyse ces particules, on constate qu'elles sont relativement riches en fer. On voit que l'on a là un moyen pour débarrasser l'aluminium de la presque totalité du fer qu'il renferme : il suffit de le réduire en limaille fine et de le soumettre à l'action d'un très fort aimant. Comme exemple, je citerai un échantillon d'aluminium en barres contenant 0,006 de fer, qui, une fois soumis au traitement n'accusait plus que des traces de fer à peine sensibles au ferrocyanure. Enfin, l'antimoine métal et l'oxyde employés étaient préparés au laboratoire et absolument purs.

II. Fusion directe. — J'ai aussi préparé ces alliages en fondant ensemble les métaux, Ce mode de formation convient surtout aux alliages riches en antimoine et par conséquent relativement fusibles.

L'antimoine et le manganèse (3) sont pilés, mélangés intimement et comprimés à 5,000 kilogrammes dans un moule. On obtient ainsi de petits cylindres très durs et très denses qui sont chauffés au four à reverbère dans une nacelle en magnésie calcinée placée dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec. On évite ainsi la séparation qui se produirait fatalement entre les

(1) Certaines usines livrent actuellement à très bon compte de l'aluminium en barres titrant de 99,5 à 99,7.

(2) L'électroaimant dont je disposais, aimablement mis à ma disposition par le laboratoire de physique expérimentale, était susceptible de porter 250 kilog.

(3) Le manganèse ayant servi à ces essais a été préparé par l'aluminothermie, en prenant les précautions indiquées plus haut ; en mettant un excès suffisant d'oxyde, le métal ne contient pas d'aluminium. Les proportions étaient les suivantes :

Oxyde de manganèse (Mn^3O^4).	750 grammes.
Aluminium en poudre.	200 —

Amorce à l'oxyde de manganèse (MnO^2). Poids du culot obtenu : 410 grammes.

deux métaux simplement mélangés par suite de la fusibilité relative de l'antimoine, ce qui nuirait à l'homogénéité de l'alliage. La température réalisée était voisine de 1300°.

J'ai fait trois essais qui ont donné des lingots bien fondus et homogènes.

Voici leur composition :

Alliage n° 3		Alliage n° 4		Alliage n° 5	
Mn. . .	67,50	Mn. . .	51,25	Mn. . .	24,35
Sb . . .	32,28	Sb . . .	48,15	Sb . . .	75,18
	99,78		99,40		99,43

Propriétés. — Ces alliages, quel que soit leur mode de préparation, ont les mêmes propriétés; ce sont des corps brillants, à peu près inaltérables à l'air et de couleur rappelant celle des métaux qui les constituent. Ils sont tous cassants et se réduisent en poussière sous le marteau. Quand on les frotte vivement avec une lime un peu grosse, ils produisent de brillantes étincelles accompagnées de fumées blanches d'oxyde d'antimoine.

La propriété la plus curieuse de ces alliages est leur magnétisme; ils sont en effet attirables à l'aimant à la façon du fer. Je n'ai pas pu encore effectuer de mesures précises à ce sujet, mais ils paraissent à première vue, et d'une façon générale, un peu moins magnétiques que le fer doux; d'ailleurs, comme lui, ils perdent cette propriété dès que la cause qui l'a excitée a disparu.

L'action des acides étendus est très nette, le manganèse seul se dissout; il se dégage de l'hydrogène et, si l'on prolonge suffisamment l'action, il reste un résidu d'antimoine métallique. D'ailleurs il ne passe pas d'antimoine dans la liqueur.

Il en est ainsi du moins pour les acides usuels: acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide acétique; quant à l'acide azotique, il dissout complètement ces alliages avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'acide antimonique et d'azotate de manganèse.

Analyse. — On pourrait, pour analyser ces corps, les attaquer, finement pulvérisés, par l'acide chlorhydrique très étendu et peser le

résidu d'antimoine, mais il est préférable de les dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique concentré avec quelques gouttes d'acide azotique. On chasse l'excès d'acide et on sépare l'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée et bouillie on précipite le manganèse par le carbonate de soude. Pour vérifier l'absence d'alumine et de fer dans une prise d'essai spéciale, et après la séparation de l'antimoine par H^2S, on ajoute du carbonate de baryum en excès : le fer et l'alumine sont précipités. (Il faut prendre garde qu'il y a quelquefois peu de manganèse entraîné.)

Résumé et Conclusions. — J'ai préparé, soit par voie aluminothermique, soit par fusion des métaux, des alliages purs de manganèse et d'antimoine de teneur en manganèse allant de 25 à 75 p. 100.

Dans ces alliages, le fer et le manganèse ne paraissent pas combinés, et un traitement ménagé aux acides permet d'isoler tout l'antimoine dans le résidu.

Enfin, ces alliages, bien que ne contenant pas de fer, sont magnétiques comme ce dernier métal. D'ailleurs, cette propriété cesse dès que disparaît l'influence qui l'a manifestée.

Contribution à l'étude des alliages de bismuth et de manganèse;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de manganèse et de bismuth n'ont jamais été étudiés jusqu'à ce jour; il faut en chercher la raison dans la difficulté que l'on avait à obtenir du manganèse pur et aussi dans la volatilité relative du bismuth, qui émet déjà des vapeurs au rouge à une température bien inférieure à la fusion du manganèse. Ces alliages ont pourtant des propriétés générales intéressantes, et par leur magnétisme, en particulier, ils seraient susceptibles d'applications.

J'ai pu les préparer en chauffant ensemble les métaux purs. Ceux-ci sont d'abord pulvérisés, mélangés, puis comprimés très fortement dans un moule en acier; on obtient ainsi de petits cylindres bien compacts, que l'on chauffe au rouge au four à réverbère, dans une nacelle en

magnésie placée dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec.

Dans ces conditions, on obtient des lingots bien fondus, présentant quelquefois des soufflures, mais suffisamment homogènes. Généralement, une petite fraction du bismuth distille et on le retrouve à l'extrémité froide du tube; aussi, y a-t-il avantage à ne chauffer ni trop fort ni trop longtemps (environ une heure au rouge vif).

Les alliages ainsi formés offrent la composition moyenne suivante:

Alliage n° 1		Alliage n° 2		Alliage n° 3		Alliage n° 4	
Mn....	24,60	Mn....	32,79	Mn....	48,25	Mn....	74,15
Bi....	75,25	Bi....	66,87	Bi....	51,17	Bi....	25,72
	99,85		99,66		99,42		99,87

J'ai essayé aussi de les préparer par l'aluminothermie, en réduisant par l'aluminium en poudre soit un mélange des oxydes, soit un mélange d'oxyde de manganèse et de bismuth métal.

J'ai obtenu ainsi deux culots, renfermant l'un 4,25 p. 100 et l'autre 6,35 p. 100 de bismuth. Il ne m'a pas été possible par ce procédé d'en obtenir de plus riches, le bismuth s'échappant presque tout à l'état de vapeurs, qui se déposent sous forme de poudre jaune à la partie supérieure du creuset, sur le couvercle, sur les pinces, etc.

Souvent même on n'obtient pas de culot du tout, l'ébullition du bismuth brassant constamment la masse en fusion et empêchant la séparation de l'alliage et de la scorie.

Propriétés de ces alliages. — Les propriétés de ces alliages sont les mêmes, quel que soit leur mode de préparation; leur aspect physique rappelle celui des métaux qui les composent. Ils sont blancs, brillants, cassants et se réduisent facilement en poussière sous le marteau. Ils sont peu altérables à l'air.

Les acides même très étendus les attaquent énergiquement; avec l'acide acétique à 2 p. 100, par exemple, les alliages riches en manganèse sont rapidement dissous. Il y a dégagement d'hydrogène et formation d'un sel de manganèse; quant au bismuth, lorsque l'attaque n'est pas trop vive, il demeure inaltéré et on le retrouve en entier dans le résidu insoluble. Entre autres, je citerai l'essai suivant qui a été fait sur l'alliage n° 3; j'ai attaqué 4 gr. 732 de cet alliage grossièrement pilé

par l'acide acétique à 2 p. 100 environ, à froid d'abord, à douce chaleur ensuite ; à la fin, la teneur en acide a été portée à 10 p. 100 ; au cours de l'essai, l'alliage a été passé deux fois au mortier d'agate ; l'attaque a été terminée en cinq heures, et à aucun moment il n'est passé de bismuth dans la liqueur (ce que l'on vérifie facilement à l'hydrogène sulfuré). Il est resté un résidu brun, métallique, que j'ai reçu sur filtre taré ; je l'ai pesé après lavage à l'eau, l'alcool et l'éther, et séchage dans l'étuve à 140°. Son poids est de 2 gr. 473. L'analyse n'y décèle pas la présence du manganèse ; on a affaire à du bismuth pur.

D'ailleurs, son poids, 2,473, comparé au poids de l'alliage mis en attaque, donne une teneur en bismuth de 51,75 p. 100, très voisine du chiffre 51,17 trouvé dans l'analyse.

L'acide azotique étendu dissout d'abord le manganèse avec dégagement d'hydrogène ; lorsqu'il est plus concentré, il attaque aussi le bismuth avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Dans ces alliages, il est donc probable que les métaux constituants ne sont pas combinés ; ils sont simplement en solution l'un dans l'autre.

Propriétés magnétiques de ces alliages. — Le manganèse, qui a servi à préparer ces corps, n'est pas du tout attirable à l'aimant ; d'autre part, on sait depuis longtemps que le bismuth est diamagnétique ; enfin, un soin spécial a présidé à la préparation de ces alliages et au choix des matières premières, de manière à les avoir exempts de fer (1) ; cependant, mis en présence d'un aimant ou d'un électroaimant, ils sont fortement attirés et deviennent eux-mêmes susceptibles d'attirer un morceau de fer doux. Dès que le courant cesse, le magnétisme disparaît.

Ainsi, l'assemblage de deux métaux non magnétiques donne ici naissance à un alliage magnétique. Ce fait, cependant, n'est point isolé, et le phénomène inverse, par exemple, est bien connu : l'addition au fer de 13 p. 100 de manganèse ou de 15 p. 100 de nickel donne des alliages non magnétiques ; mais les exemples analogues sont plus rares. Déjà, en 1892, M. Hoog remarqua que l'addition de 3 p. 100 d'aluminium à un ferro-manganèse à 82 p. 100 de manganèse avait fait apparaître des propriétés magnétiques. Plus récemment,

(1) Voir la préparation des alliages de manganèse et d'antimoine.

M. Heussler (1) a constaté le magnétisme de certains alliages triples de cuivre, de manganèse et d'étain, et de cuivre, de manganèse et d'aluminium; mais ces alliages étaient très impurs; le manganèse ayant servi à leur préparation titrant à peine 92 p. 100 et contenait du carbone, du fer et surtout du silicium (6 à 7 p. 100).

Le magnétisme des alliages de manganèse et de bismuth n'a jamais été signalé jusqu'ici.

Certains physiciens pensent que ces phénomènes sont dus à un relèvement de la température de transformation et, comme Faraday, ont émis l'idée qu'à une température suffisamment basse sinon tous les corps, du moins ceux de la famille du fer seraient magnétiques. C'est ainsi, par exemple, que certains ferro-nickels, non magnétiques à la température ordinaire, le deviennent vers — 60 ou — 80°. Cependant, M. James Dewar lui-même a fait à ce sujet une expérience catégorique; il a refroidi du manganèse jusqu'à la température de l'air liquide sans lui voir acquérir aucune propriété magnétique. Je pense qu'il ne faut point chercher de ce côté l'explication du phénomène, mais bien le rapprocher plutôt de certains autres, dans lesquels la présence d'un corps étranger exalte chez celui à qui ils sont associés une ou plusieurs propriétés physiques. C'est ainsi, par exemple, que la mannite qui ne jouit pour ainsi dire pas de pouvoir rotatoire, devient nettement dextrogyre quand on la met en présence d'une solution concentrée de borax.

Analyse. — On pourrait, pour doser le bismuth dans ces alliages, les attaquer avec précaution par l'acide chlorhydrique ou acétique étendu; mais il vaut mieux les dissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré avec un peu d'acide azotique. Le bismuth est séparé par l'hydrogène sulfuré et dans la liqueur filtrée et bouillie le manganèse est précipité par le carbonate de sodium.

Pour vérifier l'absence du fer et de l'alumine dans une prise d'essai spéciale, on sépare d'abord le bismuth, puis la liqueur filtrée, et neutralisée en partie, est traitée par le carbonate de baryum qui entraîne avec lui le fer et l'alumine.

(1) Hadfield, Production of magnetic alloys with non magnetic metals. (*Chemical News*, 7 octobre 1904.)

Ch. Ed. Guillaume, Le magnétisme des alliages du manganèse. (*Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 30 octobre 1904.)

Résumé et Conclusions. — J'ai préparé, soit en chauffant des métaux mélangés et comprimés, soit par aluminothermie, des alliages de bismuth et de manganèse d'une teneur en manganèse allant de 25 à 95 p. 100.

J'ai montré que dans ces alliages les métaux constituants ne sont pas combinés; ils sont simplement dissous l'un dans l'autre et un traitement convenable aux acides étendus permet d'isoler tout le bismuth dans le résidu.

Enfin, le premier, j'ai signalé les remarquables propriétés magnétiques de ces alliages.

Sur l'amidure, l'imidure et l'azoture d'arsenic;

Par M. C. HUGOT.

Dans une note parue l'année dernière à l'Académie des Sciences (1), j'ai signalé l'existence de l'amidure, de l'imidure et de l'azoture d'arsenic.

L'amidure d'arsenic se forme toutes les fois qu'on fait réagir, à basse température, le gaz ammoniac sec sur le trichlorure, le tribromure ou le triodure d'arsenic. Il se produit en même temps, suivant le composé ammoniacal considéré, un chlorure, un bromure ou un iodure d'ammonium.

L'amidure d'arsenic peut être séparé, à l'état pur, du composé ammoniacal, et, sous l'action ménagée de la chaleur, il donne de l'imidure, puis de l'azoture d'arsenic.

On avait admis jusqu'ici que l'ammoniac donnait avec les composés halogénés d'arsenic des produits d'addition. Cependant il y a divergence sur la quantité d'ammoniac absorbé.

Ainsi Persoz (1830) (2) considéra le corps blanc qu'il obtenait à la température ordinaire, en faisant agir l'ammoniac sur le chlorure d'arsenic, comme un chlorure d'arsenic ammoniacal de formule $AsCl^3 + 3AzH^3$. Ce résultat était déterminé par le volume de gaz absorbé.

(1) Hugot, *C. R.*, t. CXXXIX, p. 54.
(2) Persoz, *A. Ch.* [2] 44, p. 320.

Rose (1840) (1) fit des analyses de cette substance et fut conduit à admettre la formule $2AsCl^3 + 7AzH^3$.

Enfin, en 1890, M. Besson (2) introduisit du chlorure d'arsenic dans une atmosphère d'ammoniac et laissa l'absorption s'effectuer jusqu'à saturation. Il y parvenait en broyant la substance à plusieurs reprises et en renouvelant l'atmosphère du gaz. Le corps obtenu était ensuite placé sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré. C'était une masse solide blanche, un peu teintée de jaune, et possédant, d'après les analyses de M. Besson, la formule $AsCl^3 4AzH^3$.

L'absorption du gaz ammoniac par le bromure d'arsenic a été aussi constatée depuis longtemps.

Landau (1888) (3) a fait réagir le gaz ammoniac sur une dissolution de tribromure d'arsenic dans la benzine. Une poudre blanche se déposait. D'après cet auteur, elle aurait pour formule $2AsBr^3 + 7AzH^3$.

M. Besson (4) constata plus tard (1890) que l'absorption directe de l'ammoniac par le tribromure de d'arsenic s'effectuait sans modifier sensiblement la texture cristalline du composé arsenical. Le corps solide jaune paille qu'il obtenait ainsi avait pour composition $AsBr^3, 3AzH^3$.

Cette substance, chauffée à 300° dans un tube scellé, se décomposait en donnant de l'arsenic, de l'azote et du bromure d'ammonium.

Le triiodure d'arsenic semble également inaltéré au début de son contact avec le gaz ammoniac. M. Besson, qui, dans le travail cité plus haut, a étudié cette réaction, a constaté qu'au bout de quelques instants, le gaz est absorbé et que le volume de la substance devient en même temps deux ou trois fois plus grand. La substance jaune clair ainsi obtenue perd de l'ammoniac à l'air. Abandonnée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus d'ammoniac, elle aurait à ce moment, d'après M. Besson, la formule $AsI^3, 4AzH^3$.

Cet auteur a constaté, en outre, que ce corps, maintenu à 0° dans une atmosphère d'ammoniac sec, devenait d'abord jaune et pâteux, puis fluide. Cette masse aurait eu sensiblement la composition $AsI^3, 12AzH^3$.

Enfin E. Bamberger et Philipp (5), en saturant de gaz ammoniac

(1) Rose, *P. A.* 52, p. 62.
(2) Besson, *C. R.*, t. LX, p. 1258.
(3) Landau, *Inaug. Diss.* Berlin, 1888.
(4) Besson, *loc. cit.*
(5) E. Bamberger et Philipp, *D. Chem. G.* 14, p. 2643.

une solution éthérée de triiodure d'arsenic, ont obtenu un précipité blanc auquel ils donnent la composition $2AsI^3, 9AzH^3$.

Dans la note citée plus haut, j'ai indiqué le principe de la méthode employée pour obtenir les produits de cette réaction et les séparer les uns des autres. Cette méthode a déjà été employée dans des travaux antérieurs (1). A ce moment, les procédés de séparation et de lavage à l'ammoniac liquide ont été décrits.

J'ai fait réagir l'ammoniac sec sur le chlorure, le bromure ou l'iodure d'arsenic préalablement introduits dans l'appareil, bien sec, maintenu à une température comprise entre — 40 et — 30°. Dans les trois cas la substance augmente considérablement de volume. La réaction s'effectue sans élévation bien sensible de température.

Avec le chlorure d'arsenic la réaction est représentée par l'équation

$$(a) \qquad AsCl^3 + 6AzH^3 = As(AzH^2)^3 + 3AzH^4Cl.$$

Avec les deux autres composés halogénés de l'arsenic la réaction est identique. Il suffit de remplacer dans l'équation précédente le chlorure ammoniacal par le bromure ou l'iodure d'ammonium.

Après les lavages, il reste, dans la partie de l'appareil où s'est effectuée la réaction, une poudre blanchâtre insoluble dans l'ammoniac liquide. Dans l'autre partie, on a entraîné le sel ammoniacal. Aux températures relativement basses qu'on a conservées pendant ces opérations, le sel ammoniacal est resté combiné à de l'ammoniac dans les proportions indiquées par M. Troost.

Il est facile de faire dégager l'ammoniac qu'ils ont absorbé et d'en avoir le poids exact. L'analyse du résidu traité par l'eau donne le poids du sel ammoniacal.

Le poids du composé arsenical mis en expérience est connu, ainsi que celui de l'appareil, au moment où la réaction va s'effectuer. Une autre pesée, faite après la réaction, donne le poids d'ammoniac entré en combinaison ou absorbé.

On connaît par l'analyse précédente la quantité d'ammoniac transformé en sel ammoniacal. Il ne reste plus qu'à analyser le corps blanc. L'arsenic y est dosé à l'état de sulfure et l'azote à l'état d'ammoniaque.

La considération de ces résultats, qui comportent tous une vérification, conduit à l'équation écrite plus haut.

(1) Hugot, *Ann. Ch. Phys.*, t. XXI, p. 5, 7e série, 1900.

L'amidure d'arsenic, $As(AzH^2)^3$, est un corps blanc grisâtre, amorphe, stable dans l'air sec à basse température, stable également dans une atmosphère ammoniacale à la température ordinaire.

L'analyse de ce corps n'est donc exacte que si on l'effectue dans les limites de température et dans les conditions où il est stable.

En effet, à l'air et à la température ordinaire, il répand l'odeur ammoniacale, jaunit légèrement, puis conserve l'aspect blanchâtre.

L'air humide et l'eau le décomposent lentement d'après l'équation

$$2As(AzH^2)^3 + 3H^2O = As^2O^3 + 6AzH^3.$$

Les acides étendus le décomposent également avec formation de sel ammoniacal.

L'amidure d'arsenic perd lentement de l'ammoniac à la température ordinaire, mais à 60° la décomposition est plus rapide. Elle est complète lorsqu'on maintient ce corps dans le vide à cette température; on a :

$$2As(AzH^2)^3 = As^2(AzH)^3 + 3AzH^3.$$

L'*imidure d'arsenic* ainsi obtenu est un corps jaune paille, amorphe, stable à l'abri de l'humidité. Comme l'amidure, il est décomposé par l'eau, mais beaucoup plus lentement, en donnant de l'ammoniaque et de l'anhydride arsénieux.

L'*azoture d'arsenic* se forme lorsqu'on chauffe l'imidure vers 250°. A ce moment, il perd une partie de l'ammoniac d'après la réaction

$$As^2(AzH)^3 = 2AsAz + AzH^3.$$

Dans le vide la décomposition est plus rapide.

C'est un corps rouge orangé, amorphe. Il se décompose à une température très voisine de son point de formation, mais cette décomposition est très brusque et totale avec mise en liberté des deux éléments, arsenic et azote.

Cette décomposition est tellement rapide que l'azoture d'arsenic peut échapper si on chauffe sans précautions. Du reste, ces phénomènes manquent de netteté lorsqu'on opère dans un tube ouvert.

Mais si la décomposition s'effectue dans un tube fermé, muni d'un robinet et mis en communication avec une trompe à mercure, il est facile de recueillir l'azote dégagé et d'en mesurer le volume. L'arsenic

se dépose en même temps sous la forme d'un nuage noir sur les parois de l'appareil. Il peut être recueilli et analysé.

Cette dernière réaction explique l'explosion assez vive qui se produit lorsque du gaz ammoniac sec passe sur de l'iodure d'arsenic chauffé au rouge sombre. Il se forme à cette température de l'azoture d'arsenic, qui se décompose bientôt brusquement en ses éléments.

Action du gaz ammoniac sec sur le trisulfure d'arsenic ;

Par M. C. HUGOT.

La communication précédente a montré que le gaz ammoniac sec agissait à basse température sur les composés halogénés de l'arsenic et donnait naissance à de l'amidure d'arsenic et à un sel ammoniacal correspondant. Il était intéressant de rechercher si le trisulfure d'arsenic As^2S^3 se comportait de la même façon avec le gaz ammoniac sec.

On s'est placé à diverses températures.

A la température ordinaire, l'action du gaz ammoniac est à peine sensible ; le sulfure d'arsenic ne change pas d'aspect.

A 0° il devient déliquescent, mais il garde sa couleur. Il paraît absorber 1/8 de son poids d'ammoniac. C'est la seule conclusion qu'on puisse tirer de cette expérience.

Enfin, on a opéré à des températures inférieures à 0° et en particulier à — 50°. En faisant condenser l'ammoniac liquide sur le sulfure d'arsenic maintenu à cette température, on constate que ce dernier disparaît lentement. Pendant cette attaque, le liquide se colore peu à peu et devient rouge foncé. Il prend bientôt la couleur de la solution de sulfure d'ammonium polysulfuré. Le liquide est limpide et grimpe facilement le long des parois.

Pour rendre plus clair l'exposé des opérations qui vont être décrites, on appellera A la partie de l'appareil où la réaction a lieu et B celle où le liquide rouge est transvasé.

La branche A est lavée à l'ammoniac liquide. Il n'y reste plus bientôt qu'une très petite masse blanche pulvérulente. Ses propriétés, son aspect, l'odeur d'ammoniac qu'elle répand, l'analyse montrent qu'on a affaire à de l'amidure d'arsenic.

Cette proportion d'amidure formé est très variable. Elle paraît dépendre de la température à laquelle s'effectue la réaction et du contact plus ou moins prolongé du liquide ammoniacal avec le sulfure d'arsenic.

Il y aurait donc formation d'amidure d'après la réaction :

$$As^2S^3 + 12AzH^3 = 2As(AzH^2)^3 + 3(AzH^4)^2S.$$

Cette hypothèse semble être la seule qui puisse concorder avec les autres résultats de l'expérience.

Le liquide rouge rassemblé en B est évaporé lentement à basse température. Pendant le dégagement d'ammoniac on constate sur les parois supérieures de l'appareil un dépôt de sulfure d'arsenic. Un peu plus bas se rassemble une masse jaune clair qui paraît se combiner avec l'ammoniac pour donner un liquide rouge stable à — 25° environ.

On laisse ensuite dégager tout l'ammoniac qui peut partir à — 20°. On pèse l'appareil. Ce dernier ayant été pesé avant la réaction, l'augmentation de poids donne le poids du gaz ammoniac absorbé ou combiné.

Cette masse jaune clair, stable aux températures inférieures à 0°, a été étudiée. On a suivi particulièrement l'action de la chaleur. On peut ainsi lui faire perdre tout l'ammoniac et récupérer le sulfure d'arsenic. Mais il n'a pas été possible de constater l'existence d'une combinaison bien définie.

En déduisant, du poids d'ammoniac absorbé ou combiné, le poids d'ammoniac à l'état d'amidure et à l'état de sulfure d'ammonium, on trouve qu'une molécule de sulfure d'arsenic a absorbé à — 20° environ 6 molécules d'ammoniac, à 0° 4 molécules et de 15° à 20° 2 molécules.

En chauffant ce sulfure dans le vide au-dessus de 100°, on trouve des traces de sulfure d'ammonium. Ce corps s'est probablement combiné à une partie du sulfure d'arsenic pour former du sulfarsénite d'ammonium. Ce dernier corps serait très soluble dans l'ammoniac liquide.

En résumé, l'action du gaz ammoniac sur le trisulfure d'arsenic est très complexe. Cette conclusion explique pourquoi les expériences, qui ont été effectuées récemment en Allemagne sur l'ammoniac et des sulfures analogues au trisulfure d'arsenic, ont donné lieu à des résultats tout à fait contradictoires.

Causerie sur les points principaux de la théorie des explosifs et leurs propriétés générales;

Par M. LOISEAU.

Cette communication sera insérée dans les Mémoires de la Société.

Séance du 22 juin 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Contribution à l'étude des alliages de fer et d'étain;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Deux modes de préparation ont été appliqués dans nos recherches : nous avons procédé par voie aluminothermique et par action directe.

I. — Voie aluminothermique.

1er essai. — Nous avons cherché à préparer un premier alliage riche en fer. Voici les proportions de substances mises en œuvre, dans un creuset de magnésie :

Oxyde de fer rouge.	300	grammes
Oxyde d'étain	60	—
Étain métallique.	10	—
Aluminium en poudre	100	—

L'oxyde d'étain utilisé provenait du protoxyde SnO très pur, qu'on avait calciné au rouge naissant dans un creuset fermé. C'était donc un mélange de protoxyde et de bioxyde.

La réaction s'est accomplie avec une grande vivacité, elle s'est même accompagnée de quelques projections ; elle a entraîné une très bonne fusion de la masse métallique ainsi que de la scorie. Le

culot, qui pesait 150 grammes, était très cassant, et sa section laissait voir des points cristallins très brillants. Son analyse a fourni les proportions suivantes :

Fer	78,25	p. 100
Étain	21,50	—
	99,75	

L'action de l'acide chlorhydrique a été essayée en premier lieu. Dans cet agent, dilué à 20 p. 100 environ, deux petits morceaux de culot ont été projetés. En chauffant légèrement, il y a eu attaque et, au bout de douze heures, leur dissolution était complète. Dans le même acide à 10 p. 100, un poids de 1 gr. 5, réduit en poudre, n'a pas subi d'attaque à froid, mais elle s'est produite au bain-marie et, au bout de quelques heures, la dissolution était encore complète.

C'est l'acide acétique dont on a cherché ensuite l'action. Ce liquide, étendu et chauffé au bain-marie, se trouble assez rapidement, lorsqu'il se trouve au contact d'un fragment de culot grossièrement pulvérisé ; quelques bulles gazeuses se dégagent, le liquide devient laiteux et la masse demeure métallique, dure sous le pilon. L'acide acétique est renouvelé plusieurs fois, après décantation du liquide d'attaque, et le résidu soumis à l'analyse. Sa composition est représentée par :

Fer.	79,14
Étain.	20,75
	99,89

L'action de cet agent a été réitérée sur un poids de 2 gr. 67 constituant le résidu précédent, et cela plusieurs jours, de façon à entraîner une perte de poids qui a été de 27 p. 100. Ce second résidu a fourni à l'analyse :

Fer	80,11	p. 100
Étain	19,72	—
	99,83	

Ce qui montre que, dans un tel alliage, l'acide acétique étendu attaque aussi bien l'étain que le fer.

L'acide azotique très étendu, qui a été essayé ensuite, altère profon-

dément ce même corps qui perd rapidement son brillant. Le liquide devient laiteux et les grains métalliques se transforment en une poudre fine, légère, noirâtre, mélange d'acide stannique et d'azotate ferrique.

2ᵉ *essai.* — Nous cherchons à produire un alliage à excès d'étain avec les proportions :

Oxyde de fer.	120	grammes
Oxyde d'étain	10	—
Étain métallique	300	—
Aluminiun	30	—

Nous portons au rouge l'étain métal dans un creuset de magnésie ; nous effectuons immédiatement la réaction aluminothermique et nous abandonnons la masse au refroidissement dans un four Perrot aussi chaud que possible que nous éteignons au moment. On obtient une réaction très vive et très chaude, quelques projections et un culot assez homogène, non cassant, comparable à l'étain métal et pesant 300 grammes, après enlèvement de la totalité de la scorie qui l'accompagnait. Sa teneur :

Fer	10,42	p. 100
Étain	88,87	—
	99,29	

L'acide chlorhydrique ordinaire à 4 p. 100 attaque, complètement et sans résidu, 2 grammes de sa limaille au bout de quelques heures.

La potasse commerciale étendue soit à 25 p. 100, soit à 50 p. 100 et agissant plusieurs jours à l'ébullition, donne une liqueur renfermant beaucoup d'étain et un résidu mou qui, lavé rapidement avec de l'acide chlorhydrique étendu, reprend son aspect métallique et contient alors :

Fer	10,80	p. 100
Étain	88,10	—
	98,90	

Il ne paraît pas facile, même à l'aide des alcalis, de diminuer la proportion d'étain contenue dans ce dernier alliage.

II. — Voie directe.

1er essai. — Je prends :

Fer pur en poudre	50 grammes
Étain.	50 —

Les deux poudres sont mélangées, comprimées fortement, puis chauffées vers 1,300° dans un tube de porcelaine traversé par de l'hydrogène. L'alliage obtenu, bien fondu, est blanc, cassant, bien que se pilant difficilement. Sa teneur :

Fer	49,27	p. 100
Étain	49,75	—
	99,02	

L'acide chlorhydrique à 10 p. 100 a été essayé d'abord. Quelques grammes de culot pulvérisé s'y dissolvaient complètement, à chaud, au bout de quelques heures.

Par l'acide acétique cristallisable, au réfrigérant ascendant, on a traité 5 grammes de cet alliage convenablement pulvérisé ; on changeait le liquide et l'on fragmentait de plus en plus. Au bout de seize heures, on a obtenu un résidu métallique pesant 3 gr. 12 (soit une perte de 40 p. 100 environ) qui, soumis à l'analyse, a fourni :

Fer	35,25	p. 100
Étain	64,17	—
	99,42	

Un poids de 2 gr. 72 de ce premier résidu a été soumis au même traitement prolongé; l'attaque est difficile; toutefois les liqueurs deviennent très laiteuses et décèlent la présence du fer et de l'étain. Le résidu, pesant 1 gr. 85 (soit une perte de 33 p. 100), donne :

Fer.	28,11
Étain.	71,71
	99,82

Enfin, après une troisième attaque, on trouve pour le résidu, la teneur :

Fer.	22,51
Étain.	77,22
	99,73

2e *essai.* — Poids des substances :

Fer	75 p. 100
Étain	25 —

Les deux poudres, mélangées puis comprimées, ont été fortement chauffées au four à réverbère comme précédemment ; l'alliage obtenu est bien fondu.

Il contient :

Fer	76,83 p. 100
Étain	22,76 —
	99,59

Nous en prélevons 7 gr. 94 et, après pulvérisation, nous les traitons pendant six heures, par l'acide acétique à 50 p. 100, au réfrigérant ascendant. Il passe du fer et de l'étain dans la liqueur, et le résidu ne pèse plus que 7 gr. 02 (soit perte d'environ 13 p. 100). Sa teneur :

Fer	76,46 p. 100
Étain	23,67 —
	100,13

Ce premier résidu est repris, pendant dix-huit heures, par l'acide acétique cristallisable ; après perte d'environ 58 p. 100, on recueille un second résidu contenant :

Fer	75,31 p. 100
Étain	24,46 —
	99,77

Enfin, ce second résidu, traité encore pendant trente-six heures à une douce chaleur, par le même acide, de façon qu'il en disparaisse environ 40 p. 100, a fourni des grains métalliques ne se désagrégeant pas et titrant :

Fer	74,56 p. 100
Étain	23,97
	98,53

Disons enfin que tous ces alliages de fer et d'étain sont sensibles à l'action du barreau aimanté.

Préparation et propriétés des alliages de manganèse et d'étain;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages d'étain et de manganèse n'ont guère été étudiés jusqu'ici, ils sont cependant intéressants par quelques-unes de leurs propriétés. Je les ai obtenus de deux façons différentes : soit en partant des métaux que l'on chauffait ensemble, soit en réduisant par l'aluminium le mélange des oxydes.

I. — Voie directe.

Les métaux purs en poudre sont intimement mélangés puis comprimés très fortement dans un moule en acier, on obtient ainsi de petits cylindres qui sont chauffés au four à réverbère, dans une nacelle en magnésie placée dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec. A une température relativement basse et voisine de 1300°, inférieure par conséquent à la fusion du manganèse, la masse fond pourvu que la proportion de métal réfractaire ne soit pas trop considérable; je suis allé jusqu'à une richesse en manganèse de 75 p. 100. Le poids d'alliage formé dans chaque opération est de 100 grammes environ.

Voici la composition de trois alliages obtenus (1) :

	Alliage n° 1		Alliage n° 2		Alliage n° 3
Mn. . . .	20,37	Mn. . . .	48,96	Mn. . . .	73,96
Sn. . . .	79,09	Sn. . . .	50,82	Sn. . . .	25,98
	99,46		99,78		99,88

Ces alliages sont généralement bien fondus et homogènes, ils présentent néanmoins quelquefois des soufflures.

(1) Le manganèse qui a servi à ces essais a été préparé pur par l'aluminothermie (voir les comptes rendus de la Société, séance du 8 juin 1905), et l'étain obtenu en poudre en précipitant le chlorure stanneux pur par la potasse en excès.

II. — Voie aluminothermique.

Le mélange des oxydes et de l'aluminium est enflammé au moyen d'une amorce constituée par un mélange de bioxyde d'étain et d'aluminium fin (SnO^2, 10gr — Al, 2gr5).

L'oxyde d'étain employé est le protoxyde SnO, obtenu par précipitation du chlorure stanneux pur par la potasse. Complètement lavé et calciné, à l'abri de l'air, il constitue une poudre brun olive, très dense et qui se prête assez bien à la réduction; cette réduction cependant est assez vive et la proportion d'étain que l'on peut introduire dans le mélange assez limitée sous peine d'avoir une réaction trop violente; si l'on veut augmenter la proportion d'étain il faut l'ajouter à l'état métallique et, pour les alliages très riches en étain, effectuer la réaction sur de l'étain fondu au fond du creuset.

J'ai ainsi préparé trois échantillons dont voici la composition moyenne :

	Alliage n° 4		Alliage n° 5		Alliage n° 6
Mn. . . .	73,80	Mn. . . .	71,37	Mn. . . .	12,12
Sn. . . .	25,56	Sn. . . .	28,58	Sn. . . .	87,88
	99,36		99,95		100,00

Pour préparer l'alliage n° 4, par exemple, on a pris les proportions suivantes :

Oxyde de manganèse	300	grammes
Oxyde d'étain	60	—
Aluminium fin	95	—

Pour l'alliage n° 5, l'oxyde d'étain a été remplacé par du métal grenaillé; enfin, l'alliage n° 6 a été obtenu avec de l'étain fondu.

On a pris :

Étain fondu	300	grammes
Oxyde de manganèse	120	—
Oxyde d'étain	25	—
Aluminium	35	—

Propriétés. — Ces alliages ont les mêmes propriétés quel que soit leur mode de formation; ils sont tous blancs comme l'étain ou le manganèse, très peu oxydables à l'air, cassants et d'autant plus fragiles qu'ils contiennent plus de manganèse.

Les acides usuels, et l'acide acétique en particulier, attaquent énergiquement les alliages riches en manganèse; si l'acide est suffisamment étendu, ce métal seul est dissous et tout l'étain reste dans le résidu; l'acide azotique doit être mis à part, il les dissout tous complètement avec formation d'acide stannique insoluble. Les alliages riches en étain s'attaquent plus difficilement, il faut employer des acides plus concentrés et opérer à chaud; dans ces conditions le manganèse et l'étain se dissolvent simultanément.

Étain fondu.	300	grammes.
Oxyde de manganèse	120	—
Oxyde d'étain	25	—
Aluminium fin.	35	—

III. — Propriétés et constitution.

Ces alliages ont des propriétés analogues quel que soit leur mode de formation et elles se rapprochent d'autant plus de celles de chacun des constituants que celui-ci est en plus grande proportion; ils ont l'éclat métallique, sont peu oxydables à l'air et cassants d'autant plus qu'ils contiennent davantage de manganèse. Ils sont magnétiques.

Les acides usuels, l'acide acétique en particulier, les attaquent d'autant mieux qu'ils sont plus riches en manganèse; l'acide azotique les dissout tous complètement avec formation d'acide stannique insoluble.

J'ai essayé d'attaquer ces alliages par l'acide acétique avec précautions de manière à avoir un résidu bien caractérisé. Les alliages 1, 2 et 6, pauvres en manganèse, s'attaquent difficilement; il faut de l'acide assez concentré et opérer à chaud. Sous l'action de l'acide, ils se gonflent, et les deux métaux se dissolvent simultanément; même en employant une dilution telle que l'attaque soit très lente, il n'est pas possible de séparer tout l'étain dans le résidu.

Comme exemple, je citerai l'essai suivant qui a été fait sur l'alliage n° 2 à 50 p. 100 d'étain environ:

Un poids déterminé (7gr 11) d'alliage en poudre a été attaqué par l'acide acétique alcoolique à 25 p. 100 d'acide; à l'ébullition, au réfrigérant ascendant pendant vingt-quatre heures; au cours de cette attaque la poudre a été pilée deux fois au mortier d'agate. Dans la liqueur d'attaque, on a constaté la présence simultanée du manganèse et de l'étain. Le résidu lavé à l'eau, l'alcool et l'éther puis séché dans l'hydrogène (il est pyrophorique et brûle à l'air), pèse 3gr 38, ce qui correspond à une attaque de 52 p. 100 environ.

L'analyse donne les chiffres suivants :

Manganèse.	32,48
Etain	67,12
	99,60

L'alliage s'est donc enrichi en étain.

Ce résidu est repris de la même manière par l'acide acétique, toujours à 20 p. 100 pendant encore vingt-quatre heures; poids du résidu 1,60. Sa composition est la suivante :

Manganèse.	4,12
Etain	95,67
	99,79

Ainsi cette deuxième attaque a encore enrichi l'alliage en étain, mais il en est également passé beaucoup dans la liqueur d'attaque.

Les alliages riches en manganèse donnent des résultats plus nets, ils s'attaquent aisément par les acides étendus et *tout* l'étain reste dans le résidu.

Comme exemple, je citerai l'essai suivant qui a été effectué sur l'alliage nº 3. Un poids déterminé, 5gr 25, est mis en attaque à froid dans l'acide acétique alcoolique à 2 p. 100; l'attaque est vive, et malgré un constant excès d'acide, elle s'arrête au bout d'une heure et demie; le résidu est alors passé au mortier d'agate, il s'écrase sous le pilon, devient brillant par places et présente tous les caractères de l'étain métallique; on le fait bouillir un quart d'heure avec de l'acide acétique à 15 p. 100, pas d'attaque; on le lave à l'alcool et l'éther, puis on le sèche dans l'hydrogène à douce chaleur (à l'air il est pyrophorique et brûle). Son poids est de 1gr 25, poids très voisin de celui de

l'étain contenu dans le poids d'alliage mis en attaque (5,25 × 25,89 = 1^gr 30). D'ailleurs les liqueurs d'attaque ne contiennent pas trace d'étain. Si on analyse ce résidu, on constate qu'il est constitué uniquement par de l'étain retenant cependant un peu de manganèse (moins de 1 p. 100) et des traces de fer.

Mode d'analyse. — L'alliage est d'abord dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, à la fin on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pous achever l'attaque et former un sel stannique; on étend d'eau et précipite à chaud l'étain par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée le manganèse est précipité par le carbonate de soude.

Pour vérifier s'il y a du fer et de l'aluminium, on opère comme pour les alliages de manganèse et d'antimoine(1).

Résumé et conclusions. — J'ai préparé des alliages de manganèse et d'étain d'une teneur en étain allant de 25 à 80 p. 100, soit par l'aluminothermie, soit en chauffant ensemble les métaux pulvérisés et comprimés.

Dans ces alliages le manganèse et l'étain ne paraissent pas combinés et dans les alliages pauvres en étain il est facile d'isoler ce métal en entier dans le résidu laissé par les acides étendus; enfin ces alliages sont faiblement magnétiques.

Constitution des alliages de plomb et de manganèse;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de manganèse et de plomb n'ont jamais été obtenus jusqu'ici. Je les ai préparés en chauffant ensemble au four à réverbère du plomb pur et du manganèse obtenu par aluminothermie(2).

(1) Comptes rendus de la Société, séance du 8 juin 1905.

(2) Pour la préparation du manganèse pur et les détails expérimentaux des chauffes au four à réverbère, voir les notes précédentes : Alliages de manganèse et d'antimoine, Alliages de bismuth et d'antimoine. (Comptes rendus des séances du 8 juin 1905.)

Il ne faut pas dépasser le rouge, sinon le plomb distille et vient se condenser dans les parties froides du tube.

J'ai ainsi formé trois lingots dont voici la composition moyenne :

	Alliage n° 1.	Alliage n° 2.	Alliage n° 3.
Plomb.	79,27	69,45	65,81
Manganèse. . . .	20,66	30,37	43,95
	99,93	99,82	99,86

J'ai essayé aussi de préparer ces alliages en réduisant le mélange des oxydes (litharge et oxyde salin Mn^3O^4) par l'aluminium en poudre, mais je n'ai jamais pu obtenir de culot ; la réaction est tumultueuse et la masse constamment brassée par le dégagement des vapeurs de plomb; aussi la séparation de l'alliage et de la scorie ne peut-elle avoir lieu. La majeure partie du plomb s'échappe à l'état de vapeurs, et les quelques grains métalliques que l'on rencontre, après refroidissement, épars dans la masse, n'en contiennent que des traces. Il en est de même si l'on remplace l'oxyde de plomb par le métal.

Les propriétés de ces alliages sont intermédiaires entre celles des métaux qui les constituent, ils ont l'éclat métallique et sont peu oxydables à l'air; ceux riches en plomb, comme les n°ˢ 1 et 2, sont mous et rayés par l'ongle; les autres, comme le n° 3, sont d'autant plus durs qu'ils contiennent plus de manganèse.

Les acides concentrés les attaquent avec énergie et dissolvent les deux métaux; lorsqu'ils sont étendus, le manganèse seul entre en réaction et le plomb demeure dans le résidu insoluble. Cette action est particulièrement nette avec l'acide acétique étendu et l'alliage n° 3 relativement riche en manganèse; l'attaque a lieu à froid, et tout le plomb se retrouve dans le résidu qui ne retient d'ailleurs que des traces de manganèse. Il est donc probable que dans ces alliages les deux métaux ne sont pas combinés, mais seulement dissous l'un dans l'autre.

L'analyse de ces alliages est aisée; il suffit de les dissoudre dans l'acide azotique; on évapore l'excès d'acide, on reprend par l'eau et on sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée et bouillie, on précipite le manganèse par le carbonate de soude.

Les baromètres à échelle compensée et à correcteur de température;

Par M. O. MANVILLE.

Dans la lecture d'une hauteur barométrique on est exposé à des causes d'erreurs si nombreuses, que toute modification apportée au baromètre dans le but de les éliminer doit être considérée comme un progrès sérieux.

Lire une hauteur barométrique ne consiste pas en effet à lire seulement sur une échelle graduée une différence de niveau entre deux repères déterminés, mais encore à *réduire* le nombre *brut* donné par cette lecture à des conditions normales adoptées par tous les physiciens. Cette réduction entraîne nécessairement un certain nombre de réductions partielles, et constitue la source principale des erreurs que l'on peut commettre.

Parmi ces réductions, les unes, plus importantes et applicables à chaque lecture, se rapportent à *la température* et à la variation de *l'accélération due à la pesanteur;* elles ont reçu le nom de *réductions principales*. Les autres, toujours très petites et souvent négligeables, se rapportent à la *capillarité, à la pression de l'air dans la chambre barométrique, à la tension des vapeurs mercurielles, à la pression du mercure sur lui-même* et, d'après certains auteurs, *à des forces électriques* qui se développeraient par mouvement ascendant et descendant du mercure dans le tube; on leur a donné le nom de réductions secondaires.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de préciser la valeur de ces réductions et d'indiquer comment on est parvenu à en diminuer le nombre et à en tenir compte dans les lectures.

Échelle compensée. — Dans la plupart des baromètres, on sait que le niveau du mercure dans la cuvette s'obtient par l'affleurement d'une pointe, mais cette opération est toujours délicate. Aussi a-t-on songé à la supprimer; la solution de ce problème a été obtenue en créant *l'échelle compensée* dont voici le principe.

Considérons un tube de verre bien calibré et une cuvette; puis sup-

posons que par une opération préalable on ait, à une température donnée, déterminé la variation de niveau qu'éprouveraient :

1° Une colonne de mercure dans le tube ;

2° Une certaine masse de mercure dans la cuvette; si on venait à ajouter à chacune d'elles une même masse de mercure M.

Pour fixer les idées, désignons par c le nombre de centimètres qui indiquent la variation de niveau du mercure dans le tube par suite de l'addition de la masse M et par c' le nombre de centimètres qui indiquent la variation du niveau du mercure dans la cuvette par le fait de l'addition de cette même masse de mercure M.; puis posons $\frac{c}{c'} = K$. Ceci fait, remplissons le tube de mercure et renversons-le sur la cuvette, nous aurons constitué ainsi un baromètre.

Quand, dans un tel baromètre en marche, le mercure baissera de 1 millimètre dans le tube, le niveau du mercure dans la cuvette s'élèvera d'une quantité h donnée par la relation

$$\frac{1}{h} = K;$$

la variation de la différence de niveau dans le tube et dans la cuvette est donc égale à

$$1 + \frac{1}{h}. \tag{1}$$

Cherchons alors quelle doit être la distance de deux divisions consécutives dans le tube pour que, en ne tenant pas compte de la variation de niveau dans la cuvette, la dépression d'une division corresponde à une variation réelle de 1 millimètre dans la différence de niveau primitive. Si on désigne par x cette distance, on voit qu'elle sera donnée par l'égalité

$$x + \frac{x}{K} = 1; \tag{2}$$

d'où on tire

$$x = \frac{K}{K + 1}.$$

Toute lecture barométrique devant être réduite à la température 0° centigrade, la détermination de K doit être faite à cette température ou en tout cas réduite à cette température.

Réduction due a la température. — La réduction due à la température peut être double ou triple; elle peut en effet porter soit :

1° Sur la dilatation de la règle métallique, ou plus généralement sur la variation qu'éprouve du fait de la température la graduation ou le *système* qui sert à repérer la hauteur de la colonne mercurielle;

2° Soit sur la variation de volume des parties en verre qui composent le baromètre;

3° Soit enfin sur la dilatation du mercure contenu dans le tube et la cuvette.

En graduant le baromètre sur le tube barométrique, le constructeur n'élimine pas la première cause d'erreur, mais il la réduit et réalise en outre une condition plus avantageuse, l'égalité sensible de la température de la graduation et de celle du mercure contenu dans le tube.

La deuxième est en général assez petite et se néglige, et toute l'attention se porte sur la troisième. Nous allons voir sur quels éléments elle repose.

Par suite d'une élévation de température : 1° le mercure qui est dans le tube de verre qui constitue la colonne barométrique se dilate. 2° le verre qui forme ce tube se dilate également. Nous ne tenons pas compte de ce qui se passe dans la cuvette, qu'on peut toujours prendre assez grande pour que l'erreur qui en résulterait soit négligeable. Désignons par a le volume d'une division du tube à 0°; à $t°$ ce volume deviendra $a\ (1 + \lambda t)$; λ étant le coefficient de dilatation cubique du verre qui constitue le tube. Si N est le nombre de divisions lu sur la graduation en verre, le volume du *contenant* sera, à la température t, $Na\ (1 + \lambda t)$.

Le volume du *contenu* est constitué par une masse de mercure qui à 0° occupait dans le tube N′ divisions; à $t°$ ce volume deviendra $N'a(1 + \mu t)$; μ étant le coefficient de dilatation *absolue* du mercure; écrivons que le volume du *contenant* est égal au volume du *contenu*, nous aurons

$$N' = \frac{N(1 + \lambda t)}{1 + \mu t}. \qquad (3)$$

Si on effectue la division de $\frac{1 + \lambda t}{1 + \mu t}$, et si on remarque qu'en moyenne on peut poser $\mu = \frac{1}{5550}$ et $\lambda = \frac{1}{33784}$, on peut arrêter le

calcul au terme du quotient qui a en facteur le produit $\lambda\mu$. Dans ce cas la formule (3) peut s'écrire

$$N' = N - N(\mu - \lambda)t. \tag{4}$$

Ainsi l'on pourra, connaissant le nombre N lu à t° sur la graduation du baromètre, connaître le nombre N' qui lui correspond à 0° si on connaît l'expression $N(\mu - \lambda)t$. Or, pour connaître cette expression, deux moyens se présentent : ou bien *le calcul* en prenant pour μ et λ des valeurs moyennes qui ne se rapportent pas rigoureusement au mercure et au tube en verre de l'instrument et en lisant t sur un thermomètre dans le voisinage, ou bien en construisant un appareil (un thermomètre à mercure par exemple) tel qu'il indiquerait pour chaque température t le terme correcteur $(\mu - \lambda)t$.

Jusqu'à ces dernières années, personne n'avait songé à envisager le deuxième mode de correction et l'on se contentait du calcul approximatif. En 1894, M. Violle présenta à la Société de Physique, à Paris, un baromètre composé simplement d'un tube barométrique à échelle compensée placé au milieu de deux gros thermomètres à mercure dits *correcteurs de température;* les explications qui accompagnèrent cette présentation furent un peu brèves, et l'on pouvait se demander après cela sur quels principes le constructeur, M. Hémot, avait dû s'appuyer pour résoudre non seulement cette question, mais encore toutes les questions qui se rapportent aux diverses corrections à faire, attendu que la notice ajoutait : qu'avec le nouveau baromètre, il était tenu compte de toutes les réductions à faire et que toute lecture ne comportait plus qu'une seule opération. En fait, il n'en était rien; les principes qui avaient guidé M. Hémot se résumaient en ceci : *construire un baromètre à échelle compensée et à graduation modifiée muni d'un correcteur de température tel qu'à une température donnée le nombre lu sur la graduation diminué du nombre lu sur le correcteur donnât le nombre lu sur le baromètre normal du Collège de France.*

Maintenant que nous avons vu sur quel principe reposait le correcteur de température, il est facile d'expliquer comment M. Hémot a réalisé pratiquement l'appareil dont nous avons parlé. Pour cela, il a pris pour N deux nombres moyens 750 et 770; puis il a construit deux thermomètres dans l'ampoule desquels il a placé à 0° une certaine masse de mercure M_0. Cela fait, il ne lui restait plus qu'à cher-

cher la température T à laquelle il fallait porter chacun d'eux pour que la correction fût égale à une division du tube gradué à 0°. Le calcul montre, ainsi que nous l'indiquons (1), que cette température n'est pas très élevée et que la graduation des correcteurs est chose pratiquement réalisable. Si l'on divise maintenant la distance de deux points de repère en dix parties égales, on aura la réduction en *dixièmes de division,* c'est-à-dire en dixièmes de millimètre. Cette graduation peut d'ailleurs être prolongée de part et d'autre du zéro, celle des correcteurs de M. Hémot s'étend sur un intervalle compris entre — 15° et + 45° centigrades. Dans le cas où la pression n'est pas représentée par l'un des deux nombres 750 et 770, on prend suivant le cas l'un des deux et par une simple règle de trois on calcule la réduction à faire. Ajoutons que les correcteurs de température de M. Hémot sont en *verre vert recuit* et que leur échelle de graduation possède ainsi une grande *stabilité.*

Des autres réductions nous ne dirons que quelques mots.

Réduction due a la variation de l'accélération de la pesanteur. — On sait que par convention les physiciens ont convenu de réduire toutes les observations où l'accélération de la pesanteur intervient à ce qu'elles seraient si elles étaient faites à la latitude de 45° et au niveau de la mer. On se servait autrefois de la formule de Laplace, mais on lui préfère aujourd'hui la formule de M. Broch (2), considérée comme plus complète. Cette formule est la suivante :

$$g_{\varphi.H} = g_{45°.0}(1 - 0{,}00259 \cos 2\varphi)(1 - 0{,}000000196\,H)$$

(1) Les deux correcteurs doivent à la température 0°, à la latitude 45° et au niveau de la mer indiquer 0, l'un à la pression 750 et l'autre à la pression 770. Posons pour abréger $\mu - \lambda = \delta$. Nous aurons

$$\delta = \frac{1}{5550} - \frac{1}{33784} = \frac{1}{5846};$$

par suite

$$T = \frac{1}{N\delta} = \frac{5846}{750} = 7°\,79 \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ cas et}$$

$$\frac{5846}{770} = 7°\,59 \text{ pour le 2}^{\text{e}}.$$

(2) Voir Ch.-Ed. Guillaume, *Traité pratique de la thermométrie de précision,* p. 30.

dans laquelle φ désigne la latitude du lieu et H son altitude. Pour Paris, cette réduction est additive et égale environ à $0^{mm}25$. Cette nouvelle erreur peut donc, comme on voit, être pour un lieu donné corrigée à l'avance par le constructeur, cette correction étant portée sur la graduation.

Capillarité. — Les erreurs provenant de la capillarité sont en général assez notables; on sait que si l'on connaît le diamètre intérieur du tube et la flèche du ménisque, on peut au moyen d'une formule donnée par Laplace calculer une table à double entrée (ménisque par mouvement ascendant et descendant) qui donne la dépression capillaire toujours additive dont il faut tenir compte; mais outre que l'emploi d'une pareille table et surtout son établissement sont longs et fastidieux, que de plus le constructeur n'est jamais sûr que toutes les conditions relatives à la construction de son baromètre ont été réalisées, il est préférable de déterminer la dépression capillaire par mouvement ascendant et descendant avec un baromètre normal dont le tube a au moins 3 centimètres de diamètre et de faire porter cette correction sur la graduation elle-même. C'est ce qu'a fait M. Hémot.

Pression de l'air dans la chambre barométrique. — Il peut arriver que des traces d'air se trouvent dans la chambre barométrique. Dans ce cas elles exercent sur le mercure une pression qui varie sensiblement suivant la loi de Mariotte-Gay-Lussac. Pour se rendre compte de la présence de l'air dans la chambre d'un baromètre, il suffit de calculer cette erreur supposée pour une position donnée du niveau du mercure dans le tube, puis de la calculer pour une deuxième position de ce niveau et voir si le calcul s'accorde avec l'observation. En général dans les baromètres bien construits cette réduction est négligeable.

Tensions des vapeurs mercurielles. — Il en est de même pour les vapeurs de mercure qui se forment dans le vide. D'après les travaux de Regnault, Hagen, Hertz, sur ce sujet, cette réduction est négligeable.

Compressibilité du mercure. — La hauteur barométrique normale peut être rapportée à une colonne de mercure qui serait soustraite à la compression qu'elle exerce sur elle-même par son propre poids.

Cette correction est aussi très petite et peut être considérée comme négligeable pour les baromètres ordinaires; pour une pression moyenne de 760 millimètres cette correction est en moyenne de $0^{mm}027$. D'après M. Ch.-Ed. Guillaume, elle varierait comme le *carré* de la hauteur. Dans ces conditions, si elle peut être considérée comme négligeable dans les baromètres, il n'en serait plus de même dans certains manomètres.

Action due aux forces électriques. — D'après certains auteurs, par suite de ses mouvements ascendants et descendants, le mercure de tout baromètre se chargerait d'électricité, et l'expérience montrerait que son potentiel dépend de ses mouvements, de l'état électrique et hygrométrique de l'air, etc. Il en résulterait que les corps environnants pourraient exercer sur lui une certaine action. Quelle est la grandeur de cette action? Il est très difficile de la déterminer, disent-ils, mais ce que l'on sait, c'est que si l'on approche du ménisque une pointe, on voit le mercure se soulever puis retomber aussitôt; l'amplitude de ces mouvements peut d'ailleurs atteindre une valeur assez sensible. Cette cause d'erreur nous a paru exagérée, nous avons répété à plusieurs reprises l'expérience de la pointe, et nous n'avons jamais rien constaté; de plus, sur une trompe à mercure dont les mouvements dans le tube qui correspond avec l'appareil où on fait le vide ont une amplitude ascendante et descendante qui n'est pas comparable avec ceux du baromètre et qui marchait ainsi depuis cinq heures, nous n'avons également rien constaté. Ceci nous conduit à penser que si les mouvements du mercure contre le tube des baromètres peuvent développer de l'électricité, l'action d'un champ électrique puissant pourrait peut-être exercer une influence sur la hauteur de la colonne mercurielle; mais qu'en tout cas l'action des corps étrangers qui en général entourent un baromètre dans un laboratoire, peut être considérée comme nulle ou négligeable.

En résumé, nous venons de voir que la lecture brute d'une hauteur barométrique est soumise à de nombreuses réductions si on veut faire des observations précises, mais qu'il était possible de faire porter la plupart d'entre elles qui, pour un lieu donné, sont sensiblement constantes, sur la graduation et que la réduction principale due aux variations de température pouvait être obtenue par une simple observation sur un appareil approprié. Toutes ces considérations montrent quel

progrès a été réalisé par M. Hémot dans la construction de son baromètre.

Remarquons en terminant que le curseur à vernier de son baromètre est en *laiton*. *A priori*, comme il n'y a aucun rapport entre la dilatation du verre et celle du laiton, il semble qu'à une température donnée, la graduation du vernier faite à zéro n'a aucune relation avec la graduation sur verre du tube et que les indications du vernier deviennent fautives. Mais si l'on examine cette difficulté au point de vue pratique et si on fait le calcul pour une température moyenne de 30°, on trouve qu'à cette température en prenant pour coefficient de dilatation linéaire du laiton 0,000017 et pour coefficient de dilatation linéaire du verre 0,000008, l'intervalle de chaque division du vernier en laiton est $0^{mm},9004$, tandis que l'intervalle de chaque division du vernier construit avec le même verre que celui du tube serait égal à $0^{mm},9002$. Cette différence est inappréciable comme on voit. Ajoutons que le vernier en laiton a sur le vernier en verre un avantage; il fait chambre noire et donne plus de netteté au contour du ménisque de mercure, il est donc préférable d'avoir recours au laiton, et l'on voit qu'il n'y a pas de reproches à adresser de ce fait à l'appareil.

Présentation de la lampe Cooper-Hewit à vapeur de mercure;

Par M. CHEVALLIER.

Communication verbale.

Séance du 6 juillet 1905.

PRÉSIDENCE DE M. BARBARIN

Action du gaz ammoniac sur le tribromure de phosphore;

Par M. C. HUGOT.

Les résultats de l'action du gaz ammoniac sur le triiodure de phosphore ont été donnés dans une communication anté-

rieure(1). On constatait que ce composé du phosphore disparaissait à très basse température dans l'ammoniac liquide en donnant à ce dernier une teinte jaunâtre. Dans ces expériences on a entrevu l'amidure de phosphore soluble dans l'iodure d'ammonium ammoniacal qui accompagne sa formation.

La réaction avec le tribromure de phosphore a lieu également à très basse température. On a réalisé ces expériences en faisant agir le gaz ammoniac sur ce corps à une température inférieure à — 70°. L'ammoniac était introduit dans l'appareil par très petites portions afin d'éviter tout échauffement. L'opération durait ainsi plusieurs heures.

Le tribromure, solide à ces basses températures, se transforme en une substance également solide, composée de parties jaunes et de parties blanches, et l'ammoniac est ensuite condensé dans l'appareil. A ce moment, le corps jaune apparaît nettement. Son existence est d'autant plus certaine qu'on peut le séparer par lavage du bromure d'ammonium ammoniacal blanc soluble dans le gaz liquéfié.

Ce lavage doit se faire très rapidement et à des températures aussi basses que possible. L'amidure de phosphore, corps jaune entrevu dans les expériences sur le triiodure de phosphore, peut ainsi être isolé; mais il n'est stable qu'à basse température.

Après séparation à la lampe des différentes parties de l'appareil, une certaine quantité d'amidure de phosphore a pu être conservée. Ses propriétés concordent parfaitement avec les résultats déjà connus.

Si on laisse partir l'ammoniac qu'il peut perdre vers — 25°, la masse jaune devient grisâtre. Malgré la constance apparente des poids trouvés, il semble bien qu'on a là un mélange de deux corps.

Mais à 0°, il commence à brunir, et au bout de vingt-quatre heures la transformation est complète. Elle est accompagnée de dégagement de gaz ammoniac.

Nous retrouvons donc ici l'amidure de phosphore que nous avons étudié dans des expériences antérieures. Ainsi se trouvent confirmés les résultats acquis, résultats qui conservaient une certaine incertitude par suite de l'impossibilité d'isoler l'amidure de phosphore. Cette incertitude était encore augmentée par la grande instabilité de ce dernier corps.

(1) Hugot, *Action du gaz ammoniac sur le triiodure de phosphore* (Soc. des Sc. P. et N., séance du 18 mai 1905).

Le tribromure de phosphore qui a servi dans ces expériences a été préparé par l'action directe du brome sur le phosphore dissous dans le sulfure de carbone. Les masses de phosphore et de brome réagissant l'un sur l'autre avaient été préalablement pesées. Le tribromure de phosphore ainsi préparé est liquide. Il a été purifié et débarrassé du sulfure de carbone par plusieurs distillations dans le vide.

Préparation et propriété de quelques alliages de fer et de cuivre;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Nous avons effectué la préparation de ces alliages de deux façons différentes et cherché à en isoler des composés définis, si possible.

1er essai. — Par voie aluminothermique. Nous mettons en action :

Oxyde rouge de fer	300	grammes.
Oxyde noir de cuivre	30	—
Cuivre précipité	30	—
Aluminium	105	—

Toutes ces substances sont d'une très grande pureté, préparées spécialement en vue de cette réaction et vérifiées avec le plus grand soin. Le cuivre métallique, de même que l'aluminium, est pris en poudre assez fine. L'amorce est constituée par le mélange : oxyde de cuivre en poudre, 8 grammes ; aluminium en poudre, 6 grammes ; la réaction est réalisée, comme d'habitude, dans un creuset constitué par un comprimé en magnésie, extérieurement soutenu par une carcasse en fer. La réaction s'accomplit dans de très bonnes conditions avec très grand dégagement de chaleur, et fournit un culot bien fondu, non cassant, très doux à la lime, à éclat métallique avec reflets légèrement rouges. Sa teneur en cuivre est de 21,85 p. 100. Nous le soumettons à l'action des réactifs.

1° Environ 2 grammes de limaille sont mis en présence de l'acide chlorhydrique, à une douce chaleur. Il faut, pour les attaquer, de l'acide commercial à environ 40 p. 100. Au bout de deux heures, toute action cesse, et il reste une matière ayant l'aspect du cuivre et de

volume voisin de celui de l'alliage traité. La liqueur d'attaque, à peu près incolore, portée à l'hydrogène sulfuré, donne un léger précipité de sulfure de cuivre, et le liquide, débarrassé de ce dernier, par filtration, accuse avec l'ammoniaque, la présence d'une grande quantité de fer. Quant au résidu à aspect de cuivre, on le lave successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther et on le sèche à l'étuve avec précaution ; il conserve la forme de limaille de cuivre fine. On en fait deux parts : la première est dissoute dans l'acide azotique, puis traitée par l'hydrogène sulfuré, après neutralisation par l'ammoniaque et addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique : abondant précipité de cuivre. La liqueur filtrée est traitée par l'ammoniaque; après ébullition : léger précipité de fer. La deuxième part est chauffée avec de l'acide chlorhydrique commercial à 60 p. 100; on constate une vive attaque, à l'ébullition; la liqueur contient beaucoup de cuivre. Le résidu, lavé et dissous dans l'acide azotique, puis traité comme le précédent, accuse encore la présence de petites quantités de fer.

2° Un prélèvement de 12gr3 de limaille est projeté dans de l'acide chlorhydrique bouilli à 25 p. 100, contenu dans un ballon muni d'une fermeture à soupape, afin d'éviter toute rentrée d'air; une attaque lente se produit, à la température de 35-40° ; on prolonge le contact environ douze heures. Au bout de ce temps, la liqueur est décantée et remplacée par de l'acide chlorhydrique bouilli à 50 p. 100. Comme on ne constate pas d'attaque sensible, même à 40°, on arrête l'opération. On lave le résidu par décantation, à l'eau bouillie, à l'alcool, puis à l'éther, en évitant autant que possible le contact de l'air, et l'on sèche ensuite à l'étuve à 60°, dans un tube parcouru par un courant d'hydrogène. Ce résidu est constitué par une limaille rouge, non brillante, pesant 5gr57, ce qui correspond à une perte de 55 p. 100. L'analyse donne comme proportion des deux métaux :

Fer	56,55	p. 100
Cuivre	42,87	—
	99,42	p. 100

La liqueur d'attaque, traitée par l'hydrogène sulfuré, n'accusait que des traces de cuivre.

3gr83 de ce dernier résidu ont été traités ensuite par de l'acide chlorhydrique bouilli à 50 p. 100. L'attaque a lieu seulement à chaud,

presque à l'ébullition; elle a été maintenue durant trois heures. Le produit solide non dissous a été lavé et séché comme précédemment; son poids était de 1gr 24, ce qui fait une perte de 72 p. 100. Son aspect est resté le même avec cette différence que les grains sont devenus plus fins. L'analyse donne :

Fer	0,65 p. 100
Cuivre	98,75 —

La liqueur d'attaque, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit un abondant précipité de sulfure de cuivre noir. Du reste l'action de ce liquide peut être complète en insistant suffisamment et en expérimentant sur de petites quantités. Cette remarque a été faite au cours de l'analyse de cet échantillon qui, traité par l'acide chlorhydrique concentré, s'est complètement dissous.

Bref, l'alliage aluminothermique fer-cuivre à 21,85 p. 100 de cuivre ne paraît pas contenir de composé défini. Lorsqu'il est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, à l'abri de l'air, c'est le fer qui se dissout et sa richesse en cuivre s'élève de 21,85 p. 100 à 42,87 p. 100. A partir de cette teneur, il faut, pour continuer l'attaque, élever la concentration de l'acide, en même temps que la température. Il se dissout encore beaucoup de fer et aussi un peu de cuivre, et il reste finalement un résidu qui n'est plus attaquable que par l'acide chlorhydrique concentré. C'est du cuivre ne retenant que des traces de fer.

2e *essai*. — Par action directe. Nous prenons :

Fer	7 grammes.
Cuivre	50 —

Les deux métaux, en poudre, préparés par nos soins aussi purs que possible, sont mélangés intimement dans un mortier, puis chauffés au four à réverbère, dans une nacelle en magnésie, placée à l'intérieur d'un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. Nous obtenons un lingot bien fondu, ayant l'aspect du cuivre. L'analyse donne :

Fer	13,27 p. 100
Cuivre	86,49 —
	99,76 p. 100

Avec cet alliage nous avons effectué rapidement l'essai suivant : Environ 5 grammes en limaille sont projetés dans l'acide chlorhydrique à 25 p. 100. L'attaque n'apparaît qu'à chaud et, avec le fer, il passe beaucoup de cuivre. L'opération est prolongée pendant vingt-quatre heures, tout en remuant plusieurs fois dans un mortier le résidu qu'on tenait noyé dans l'eau. La poudre résiduelle, abandonnée finalement, a conservé l'aspect du cuivre en limaille; traitée par l'acide azotique étendu, elle se dissout complètement et rapidement, et la liqueur neutralisée par l'ammoniaque en excès ne fournit que des traces de précipité rouille d'hydrate ferrique.

Ces résultats viennent confirmer les faits précédemment énoncés à propos de l'alliage préparé par voie aluminothermique.

Ajoutons enfin que les alliages fer-cuivre sont sensibles à l'action du barreau aimanté.

Mode d'analyse. — Dissolution dans l'acide chlorhydrique, de temps en temps additionné de quelques gouttes d'acide azotique. Ajouter de l'eau, traiter par l'hydrogène sulfuré, filtrer et laver à l'H^2S le précipité de sulfure de cuivre. Reprendre ce dernier par l'acide azotique et traiter la liqueur par la potasse étendue, laver soigneusement et peser à l'état d'oxyde. Dans la deuxième liqueur filtrée et bouillie, précipiter le fer par l'ammoniaque et le peser à l'état de sesquioxyde.

Sur quelques chlorosels nitrosés de l'osmium;

Par M. L. WINTREBERT.

I. — J'ai signalé dans une communication antérieure (séance du 21 juillet 1904) l'existence d'osmionitrites de baryum $Os(NO^2)^5Ba, H^2O$, $Os(No^2)^5Ba,4H^2O$. La liqueur obtenue en traitant l'un de ces sels par une quantité strictement équivalente d'acide sulfurique contient vraisemblablement une solution d'acide osmionitreux $Os(NO^2)^5H^2$. Mais quand on veut concentrer cette solution, il se dégage, lentement à froid, rapidement à chaud, des vapeurs nitreuses. Évaporée à siccité, elle laisse un produit brun foncé, amorphe, très hygrométrique, assez stable pour être desséché sans altération dans l'air et dont le poids devient fixe après maintien suffisamment prolongé à la température

de 100° environ. L'analyse de cette matière, aussi bien que la comparaison de son poids avec celui du sel de baryum employé, conduisent à lui attribuer la formule $Os(NO^2)^3$ d'un nitrite d'osmium (*C. R.*, t. 140, p. 585; 27. 2. 1905).

Traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ce nitrite d'osmium fournit bientôt une liqueur rouge groseille qui peut être amenée à consistance sirupeuse sans qu'aucun produit solide ne s'y dépose. Par dessiccation complète à la température de 120° environ, on obtient une laque rouge carmin de poids fixe; c'est le chlorure d'osmium nitrosé

$$Os(NO)Cl^3.$$

Ce sel s'obtient avec un rendement parfait à partir du nitrite d'osmium, ce qui prouve que la transformation effectuée sous l'influence de l'acide chlorhydrique est complète. Lorsqu'il a été bien desséché, et sa grande stabilité sous l'influence de la chaleur rend cette opération facile, il est très avide d'humidité, mais il ne se dissout plus qu'avec une certaine lenteur, surtout à froid. Ainsi, lorsqu'il a été agité avec de l'eau froide, la liqueur n'est guère colorée que par le fait de fines particules demeurant en suspension et qui lui donnent un aspect trouble. Si l'on n'a employé qu'une petite quantité d'eau et si l'on s'est servi d'un récipient étroit, d'un tube à essai par exemple, on peut, après quelques heures, retourner complètement le tube sans que rien ne s'en échappe; le sel a formé avec le liquide une gelée consistante, et il semble ainsi que le premier effet de son contact avec l'eau soit la formation d'un hydrate assez volumineux. Un semblable phénomène ne s'observe jamais avec les dissolutions de chlorure d'osmium nitrosé même les plus concentrées.

On ne connaissait jusqu'ici qu'un très petit nombre de *sels simples* de l'osmium, c'est-à-dire ne contenant pas, comme les *sels complexes*, en même temps que le métal précieux, un autre métal. De plus, ces sels sont souvent mal définis et fort peu stables; un intérêt particulier s'attache donc aux observations que nous venons de relater [1].

[1] Il est probable que l'action des divers acides sur le nitrite d'osmium permettra de former d'autres sels simples du genre du chlorure d'osmium nitrosé. L'acide sulfurique, en particulier, donne un produit assez analogue, mais de fonction différente, car il est fortement acide : une molécule de ce composé n'est neutralisée que par trois molécules de potasse. Je reviendrai d'ailleurs sur cette question dans une communication ultérieure.

II. — Les chloroosmiates nitrosés des métaux alcalins peuvent s'obtenir directement par divers procédés.

1° On fait agir l'acide chlorhydrique concentré et bouillant sur l'osmionitrite correspondant (Cf. séance du 6 mars 1902). Ainsi, la formation du chloroosmiate nitrosé de potassium est exprimée par l'équation suivante :

$$2Os(NO^2)^6K^2 + 10HCl = 2Os(NO)Cl^5K^2 + 3NO + 5NO^2 + 5H^2O.$$

La transformation est complète, mais sous l'influence de l'acide chlorhydrique en excès une partie du chloroosmiate se décompose en chlorure d'osmium nitrosé et chlorure alcalin ; on évitera cet inconvénient en évaporant une première fois à siccité, puis en reprenant par une petite quantité d'eau bouillante.

2° Un excès de chlorure d'ammonium transforme également l'osmionitrite alcalin en chloroosmiate à la température d'ébullition, et l'on observe un abondant dégagement d'azote. La réaction s'effectue plus facilement si l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; elle paraît toutefois se produire sans cela, mais alors avec une grande lenteur. A. Joly, qui a signalé autrefois une action analogue du chlorure d'ammonium sur le ruthénonitrite de potassium, l'a exprimée par l'équation suivante (1) :

$$2Ru(NO^2)^6K^2 + 8NH^4Cl + 2HCl = 2Ru(NO)Cl^5K^2 + 16N + 17H^2O.$$

Cette équation est manifestement inexacte puisqu'elle contient au premier membre 20 O et seulement 19 O au second ; un complément de recherches est donc nécessaire. En décrivant dans une prochaine note les produits intermédiaires entre l'osmionitrite et le chloroosmiate nitrosé de potassium auxquels peut conduire l'action modérée du chlorure d'ammonium, j'aurai l'occasion de revenir sur cette question.

3° On traite le chlorure d'osmium nitrosé par un poids convenable de chlorure alcalin ; une petite quantité d'acide chlorhydrique paraît favoriser la combinaison.

III. — Chloroosmiate nitrosé de potassium $Os(NO)Cl^5K^2$. — Il y a peu de faits à ajouter pour le moment à ceux mentionnés antérieurement à propos de ce sel dont l'étude est loin d'être achevée. Notons

(1) A. Joly, *Encyclopédie chimique : Ruthénium*, p. 167.

seulement que sa solubilité est beaucoup plus grande dans l'eau pure que dans les liqueurs chlorhydriques, qu'il est facile de l'obtenir en très beaux cristaux par évaporation lente de sa solution aqueuse et, détail pratique, qu'il constitue une forme sous laquelle on peut très aisément récupérer l'osmium dans les résidus provenant d'osmionitrites.

CHLOROOSMIATE NITROSÉ DE SODIUM, $Os(NO)Cl^5Na^2,6H^2O$. — Bâtonnets prismatiques rouge carmin, ordinairement groupés en houppes, un peu plus solubles que le sel de potassium.

CHLOROOSMIATE NITROSÉ D'AMMONIUM, $Os(NO)Cl^5(NH^4)^2$. — Cristaux rouge noir, opaques, généralement très agglomérés, en sorte qu'il est difficile de reconnaître leur forme.

IV. — CHLOROOSMIATE NITROSÉ D'ARGENT, $Os(NO)Cl^5Ag^2$. — Lorsqu'on verse une dissolution d'azotate d'argent dans une solution de chloroosmiate nitrosé de potassium, on obtient aussitôt un précipité de couleur chair; c'est le chloroosmiate nitrosé d'argent. La liqueur ne demeure colorée que si le chloroosmiate alcalin est en excès par rapport à l'azotate employé et, dans ce cas, si l'opération a lieu à température élevée, on observe la transformation progressive du précipité amorphe en une poudre cristalline rouge brique de composition identique. Pareille transformation se constate également lorsque le précipité, préalablement séché et lavé, est maintenu quelque temps au contact d'une solution chaude de chloroosmiate nitrosé de potassium ; elle ne se produit au contraire, ni avec l'eau pure, ni avec une solution d'azotate de potassium. Il semble donc qu'on doive l'attribuer à une très légère solubilité du chloroosmiate nitrosé d'argent dans la solution chaude du sel potassique correspondant.

Ce nouveau sel d'argent est complètement insoluble dans l'eau. S'il lui communique à la longue une faible couleur rose, cela tient à ce qu'il se décompose légèrement à son contact en chlorure d'argent et chlorure d'osmium nitrosé.

A l'état sec, il ne paraît pas s'altérer sous l'action de la lumière. Traité par les solutions des chlorures alcalins, il donne les chloroosmiates nitrosés correspondants.

CHLOROOSMIATE NITROSÉ D'ARGENT AMMONIACAL, $Os(NO)Cl^5Ag^2, 3NH^3$. — Le simple contact de l'ammoniaque avec le sel précédent suffit à

provoquer une action assez vive; on entend, en effet, un sifflement, le sel change d'aspect; il a fixé trois molécules d'alcali. Un grand excès d'ammoniaque permet de le dissoudre complètement à chaud et sa solution est rose; par refroidissement, il se dépose de petits bâtonnets prismatiques, apparemment de couleur gris violet, rose violacé au contraire quand on les regarde au microscope.

A l'état sec ces cristaux se ternissent rapidement et finissent par prendre à l'air libre une teinte rougeâtre; ils perdent en effet leur ammoniaque dès la température ordinaire, et la décomposition est très rapide si l'on élève la température. La même décomposition a lieu en présence de l'eau pure et le terme en est toujours le même, c'est le chloroosmiate nitrosé d'argent.

V. — Il ne semble pas qu'il existe de chloroosmiates nitrosés des métaux alcalino-terreux. L'action de l'acide chlorhydrique sur les osmionitrites de ces métaux fournit séparément les chlorures correspondants et du chlorure de sodium nitrosé. Traités par ce même acide les osmionitrites métalliques dont la préparation a été effectuée (sels de cuivre, fer, plomb, etc.), donnent lieu à des remarques analogues : les seuls produits solides que l'on obtienne sont des chlorures métalliques. Le zinc cependant paraît faire exception et donner un chloroosmiate nitrosé de couleur rouge orangé.

L'addition d'azotate ou d'acétate de plomb à une solution de chloroosmiate nitrosé de potassium n'amène tout d'abord aucune précipitation: mais à la longue il se dépose un produit brun, floconneux, insoluble même dans l'eau bouillante, disparaissant au contraire immédiatement en présence d'acide chlorhydrique et donnant à la liqueur une teinte rose violacée.

VI. — L'existence de combinaisons nitrosées pour l'osmium comme pour le ruthénium est un des faits qui marquent le mieux l'étroite parenté qui unit ces deux métaux. M. H. Dufet, dont la perte récente a causé tant de regrets, avait pu constater l'isomorphisme du chloroosmiate et du chlororuthénate nitrosé de potassium. Il ne sera donc pas sans intérêt, à la fin de cette note, d'établir une nouvelle comparaison entre les nouveaux composés qu'elle fait connaître et les sels de ruthénium analogues signalés antérieurement par A. Joly.

Le chlorure d'osmium nitrosé a sans doute même constitution que

le chlorure de ruthénium nitrosé. Comme lui, il accuse une tendance à former des hydrates, n'entre que très lentement en solution dans l'eau froide, et ses solutions possèdent une couleur analogue; il s'en distingue pourtant par une solubilité plus grande puisque le sel de ruthénium cristallise par évaporation de sa solution aqueuse et que ses cristaux ont pu être mesurés, tandis que les solutions du sel d'osmium, quelle qu'en soit la concentration, ne laissent déposer aucun produit solide.

Les chloroosmiates nitrosés de potassium et d'ammonium sont tout à fait analogues aux chlororuthénates nitrosés anhydres correspondants; tout au plus y a-t-il lieu de signaler que leur solubilité dans l'eau est un peu plus grande, mais ils ne paraissent pas donner comme eux d'hydrates à deux molécules d'eau. Quant au chloroosmiate nitrosé de sodium, il se distingue de son homologue ruthénique par une quantité double d'eau de cristallisation, six molécules au lieu de trois.

Il existe pour les chlororuthénates nitrosés alcalins des procédés de préparation tout semblables à ceux signalés plus haut pour les composés correspondants de l'osmium. Mais on peut déjà indiquer dans les propriétés respectives de ces deux séries de sels une différence notable : l'ammoniaque, sans action sur les dérivés de l'osmium, fournit au contraire avec ceux du ruthénium une combinaison ammoniométallique, l'oxydichlorure de ruthénitrosodiammonium, $Ru(NO). OH. (NH^3)^4Cl^2$.

Ni le ruthénium, ni l'osmium ne fournissent de chlorosels nitrosés complexes avec les métaux alcalino-terreux (1).

Il n'a pas été signalé de chlororuthénate nitrosé d'argent, sans doute parce que l'action décomposante exercée par l'eau sur le chloroosmiate nitrosé d'argent se manifeste avec plus d'intensité dans le cas du sel ruthénique. Mais M. Brizard a obtenu un chlororuthénate d'argent ammoniacal, $Ru(NO)Cl^5Ag^2, NH^3$, ne possédant, il est vrai, qu'une molécule d'ammoniaque au lieu de trois que contient le chloroosmiate correspondant, mais dont les propriétés sont tout à fait voisines de ce dernier sel.

(1) Il est d'ailleurs à remarquer que pour l'osmium comme pour le ruthénium, aucun chlorosel complexe n'a pu jusqu'ici être formé avec les métaux alcalino-terreux.

En résumé, dans les combinaisons mêmes où ils se rapprochent le plus, l'osmium et le ruthénium gardent encore leur physionomie propre. Il existe actuellement bon nombre de travaux sur les combinaisons nitrosées du ruthénium et qui sont assurément un guide précieux pour celui qui tente une étude parallèle sur les composés analogues de l'osmium, ils ne sauraient toutefois lui marquer par avance le résultat de ses recherches.

Séance du 20 juillet 1905.

PRÉSIDENCE DE M. MICÉ

M. le Président, en son nom et au nom de la Société, adresse ses félicitations à M. Barthe, ancien président de la Société, qui vient d'être nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Sur les sels complexes de l'osmium trivalent. II. — Dérivés se rattachant à l'osmionitrite de baryum;

Par M. L. WINTREBERT.

I. — Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de baryum à une solution d'osmionitrite de potassium moyennement concentrée et *dont la température ne dépasse pas 50° environ,* il se dépose par refroidissement un *osmionitrite de baryum :*

$$Os(NO^2)^5K^2 + BaCl^2 = Os(NO^2)^5Ba + 2KCl.$$

J'ai indiqué autrefois (séance du 21 juillet 1904) comment, suivant que la température ambiante est plus ou moins élevée, on recueille le sel sous forme de tables jaunes monohydratées

$$Os(NO^2)^5Ba, H^2O,$$

ou sous formes d'aiguilles prismatiques jaune d'ambre contenant quatre molécules d'eau de cristallisation

$$Os(NO^2)^5Ba, 4H^2O.$$

Ces deux hydrates sont bien les seuls qui puissent prendre naissance en présence du chlorure de potassium produit dans la réaction ; l'existence de ce sel dans l'eau mère oblige en effet à ne pas élever notablement la température si l'on veut éviter que l'osmionitrite de baryum ne se transforme à son tour. Mais qu'avec l'un quelconque de ces deux hydrates, préalablement desséché sur du papier à filtres, on forme, à température élevée, une solution fortement concentrée d'osmionitrite de baryum, cette solution abandonnera bientôt par refroidissement un troisième hydrate

$$Os(NO^2)^6Ba, 5H^2O.$$

Celui-ci se distingue, à première vue, des aiguilles quadrihydratées; plus difficilement, mais avec certitude cependant, du sel monohydraté. Car s'il se présente comme ce dernier en tables parallélipipédiques, ces tables, examinées au microscope, accusent un profil carré bien caractéristique. D'ailleurs le nouvel hydrate s'effleurit à la température ordinaire comme l'hydrate à 4 molécules d'eau, tandis que le sel monohydraté ne s'effleurit jamais et constitue par cette raison l'état sous lequel il est préférable de conserver l'osmionitrite de baryum.

Notons enfin que si l'on observe aisément la transformation du produit mono- ou quadrihydraté au produit quintihydraté, la transformation inverse peut être obtenue avec la même facilité.

II. — Évaporée *à froid* en présence d'acide sulfurique, l'eau mère de l'osmionitrite de baryum fournit la totalité de ce sel prévue par l'équation ci-dessus et pas autre chose. Mais si, après avoir séparé la première cristallisation, on concentre cette eau mère sous l'influence de la chaleur, *par exemple à 70° environ*, jusqu'à ce que son volume soit diminué de moitié, on constate qu'elle prend une légère teinte orangé. Par refroidissement, elle abandonne des cristaux qui ressemblent à s'y méprendre(1) à ceux de l'osmionitrite de baryum à une

(1) Je n'ai pas su toujours éviter cette méprise et j'ai analysé comme osmionitrite d'ammonium un produit obtenu par double décomposition entre l'osmionitrite baryto-potassique et le sulfate d'ammonium et qui, en réalité, était surtout formé d'osmionitrite de potassium. Le dosage de l'osmium dans ce produit m'a donné naturellement un nombre assez voisin de celui qui correspond au sel potassique et

molécule d'eau. Leur composition toutefois est différente : ils constituent un *osmionitrite baryto-potassique* de formule

$$Os(NO^2)^5 \frac{K^4Ba}{3}, \frac{1}{2} H^2O.$$

Le nouveau composé a été tout d'abord formé dans les conditions qui viennent d'être mentionnées, mais il peut être obtenu directement par l'action du chlorure de baryum sur l'osmionitrite de potassium quand on maintient quelque temps à température élevée la liqueur contenant ces deux sels. On peut encore le préparer en mélangeant des solutions d'osmionitrites de potassium et de baryum, mais toujours à condition de faire intervenir une forte élévation de température.

L'osmionitrite baryto-potassique se présente sous forme de tables parallélipipédiques jaunes, d'une limpidité parfaite quand elles sont isolées, mais qu'on obtient le plus souvent en masses compactes. Sa solubilité rappelle celle de l'osmionitrite de potassium et il recristallise sans altération au sein de ses dissolutions. On peut s'en servir comme de point de départ pour la préparation de l'osmionitrite de baryum; il suffit d'ajouter à sa dissolution la quantité de chlorure de baryum indiquée par l'équation :

$$Os(NO^2)^5 \frac{K^4Ba}{3} + \frac{2}{3} BaCl^2 = Os(NO^2)^5 Ba + \frac{4}{3} KCl,$$

en opérant à température peu élevée.

ne pouvant être attribué qu'à un osmionitrite d'ammonium à deux molécules d'eau de cristallisation. Impossible par ailleurs de doser directement cette eau de cristallisation en chauffant un peu au-dessus de 100°, car le produit en question participait dans une certaine mesure à l'instabilité du véritable osmionitrite d'ammonium. J'ai donc admis sur la foi de divers dosages d'osmium effectués sur le même échantillon que l'osmionitrite d'ammonium avait pour formule $Os(NO^2)^5(NH^4)^2, 2H^2O$ (*Cf.* note du 21 juillet 1904).

Une fois reconnue l'existence du dérivé baryto-potassique, il m'a été facile de préparer avec certitude l'osmionitrite d'ammonium. Pour y doser l'osmium avec la plus grande exactitude je l'ai d'abord transformé en chloroosmiate nitrosé dont l'analyse est beaucoup plus facile. Le nombre ainsi obtenu correspond à un osmionitrite à une molécule d'eau. D'un autre côté j'ai constaté que le nouvel échantillon d'osmionitrite d'ammonium, parfaitement stable à la température ordinaire, s'effleurit en présence d'acide sulfurique; la perte de poids qu'il subit de la sorte correspond au départ d'une molécule d'eau de cristallisation. Dans ces conditions, il semble que l'on puisse attribuer en toute confiance à l'osmionitrite d'ammonium la formule

$$Os(NO^2)^5(NH^4)^2, H^2O.$$

III. — Si, au lieu de maintenir quelque temps à une température qui n'est que relativement élevée l'eau mère ayant déjà abandonné une certaine quantité d'osmionitrite de baryum, on la soumet à une action encore plus énergique de la chaleur; *si, par exemple, on porte la liqueur à l'ébullition durant une heure environ,* la teinte légèrement orangé fait place à une couleur rouge orangé assez vive et par refroidissement on peut obtenir un composé déjà signalé *(loc. cit.)* comme résultant de *l'union d'une molécule de chlorure de potassium à l'osmionitrite normal de baryum,*

$$Os(NO^2)^5Ba, KCl, 2H^2O,$$

et dont les cristaux fortement agglomérés possèdent nettement la couleur orangé.

A l'occasion de ce sel, j'avais pu établir, l'an dernier, entre le rhodium et l'osmium, certains rapprochements; divers faits sont venus depuis les confirmer, car d'autres composés de constitution et de propriétés semblables ont pu être obtenus.

D'abord un *osmionitrite de baryum et acétate de potassium*

$$Os(NO^2)^5Ba, NO^3K,$$

que l'on obtient, avec la plus grande facilité et même sans qu'il soit besoin d'élever la température, par l'addition de deux molécules d'azotate de baryum à une solution contenant une molécule d'osmionitrite de potassium : sel peu soluble à froid et qui se présente en tables rhombiques bien formées, de belles dimensions et d'une couleur jaune tirant légèrement sur le brun.

Ensuite un *osmionitrite de baryum et acétate de potassium*

$$Os(NO^2)^5Ba, CH^3COOK, \frac{3}{2} H^2O,$$

dont on peut du moins obtenir une notable quantité en substituant simplement, dans la préparation précédente, à l'azotate de baryum l'acétate du même métal : sel jaune serin également assez peu soluble.

Il est fort probable que d'autres sels potassiques pourront, en s'unissant à l'osmionitrite de baryum, former de nouveaux composés appartenant au même type que les combinaisons qui viennent d'être décrites. Je dois cependant faire connaître que les essais tentés en ce sens avec

le bromure et l'iodure de baryum et l'osmionitrite de potassium sont demeurés jusqu'ici infructueux.

Mais le potassium n'est pas le seul métal dont les sels puissent ainsi se combiner à l'osmionitrite de baryum. En faisant agir l'azotate de baryum sur l'osmionitrite d'ammonium dans les conditions où s'était formé l'osmionitrite de baryum et azotate de potassium, un sel bien cristallisé, d'aspect et de propriétés tout à fait analogues à celles de ce dernier composé, a été obtenu; c'est l'*osmionitrite de baryum et azotate d'ammonium*

$$Os(NO^2)^5Ba, NO^3(NH^4).$$

Par contre, l'osmionitrite de sodium substitué à celui d'ammonium n'a fourni aucun résultat et il en a été de même pour celui de baryum dans une expérience où on l'avait employé avec de l'azotate de baryum.

Les seuls métaux alcalins du groupe du potassium seraient donc susceptibles de prendre la place de cet élément dans les produits d'addition que nous venons d'étudier(1).

Quoi qu'il en soit, nous venons de parcourir toute une série de composés dérivant, comme les osmionitrites normaux, de l'osmium trivalent, mais qui, au lieu de se rattacher avec eux et avec le chloroosmite d'ammonium $OsCl^5(NH^4)^2, \frac{3}{2} H^2O$ au type bimétallique

$$OsX^5M^2 \begin{pmatrix} \text{X, radical acide monovalent,} \\ \text{M, métal monovalent.} \end{pmatrix}$$

se rattachent au contraire avec le chloroosmite de potassium $OsCl^6K^3, 3H^2O$ au type trimétallique

$$OsX^6M^3.$$

L'existence de deux types de sels reliés à une même valence du métal précieux est déjà un fait intéressant. Ce qui est surtout remarquable, c'est la facilité avec laquelle, dans le cas actuel, l'on passe de l'un de ces types à l'autre. Nous venons de voir comment à partir d'un

(1) L'expérience a montré que cette propriété n'entraînait nullement celle de remplacer le potassium dans l'osmionitrite baryto-potassique. C'est ainsi que je n'ai pu obtenir de sel baryto-ammonique.

osmionitrite bimétallique on peut former les sels trimétalliques; il suffit de dissoudre l'un quelconque de ces sels dans l'eau pure, à température peu élevée, pour retrouver le type bimétallique avec l'osmionitrite de baryum. On n'évite cette décomposition qu'en dissolvant au préalable dans l'eau qui doit recevoir le composé trimétallique une certaine quantité du sel alcalin qui entre dans sa constitution, et cette particularité, en montrant clairement le rôle spécial joué par ce sel alcalin, explique pourquoi dans la dénomination des nouveaux composés on s'est contenté de faire suivre les mots osmionitrite de baryum de l'indication du sel qui sert à caractériser chacun d'eux.

Certains sels de rhodium donnent lieu à des observations assez analogues. Ce sont les chlororhodites auxquels on connaît en effet une forme trimétallique et une forme bimétallique : ainsi, pour ne considérer que le dérivé potassique, les produits $RhCl^6K^3$ et $RhCl^5K^2$ existent l'un et l'autre et pour passer du premier au second on se contente ici encore de recourir à l'action décomposante de l'eau pure. On trouve même dans le chlororhodite d'ammonium et azotate d'ammonium $RhCl^6(NH^4)^3, NO^3(NH^4)$, l'exemple d'un produit d'addition se rattachant, il est vrai, à un type tétramétallique, mais dans lequel les deux sels juxtaposés contiennent, ainsi que les combinaisons de l'osmium précédemment décrites, deux radicaux acides différents. L'eau pure exerce toujours la même action sur ce corps, le décomposant en chlororhodite et azotate d'ammonium.

IV. — Lorsqu'on maintient longuement à l'ébullition une solution ne contenant que de l'osmionitrite de baryum, on observe les deux faits suivants : 1° la couleur de la solution primitivement jaune serin devient peu à peu rouge orangé intense; 2° les vapeurs qui se dégagent de la liqueur en ébullition ont nettement l'odeur des vapeurs nitreuses, elles rougissent d'ailleurs assez rapidement un papier tournesol bleu qui leur est présenté.

D'où l'on est amené à conjecturer que par le fait de l'ébullition l'osmionitrite de baryum se transforme en un produit moins riche en composés nitreux et que c'est ce produit qui donne à la liqueur sa couleur nouvelle.

En fait, lorsque l'ébullition a été suffisamment prolongée, jamais plus n'apparaissent les cristaux d'osmionitrite de baryum, ce qui

semble indiquer que la transformation est complète, mais il ne se dépose pas pour cela d'autres produits solides. La liqueur évaporée à siccité laisse une laque rouge orangé qui, portée à la température de 120° environ, acquiert rapidement un poids fixe. Je ne saurais attribuer une formule définitive à ce corps tant que je n'y aurai pas dosé l'azote; les analyses effectuées jusqu'à cette heure paraissent toutefois s'accorder avec la formule

$$OsO(NO^2)^3Ba$$

d'un osmionitrite basique de baryum.

Ce sel permettrait d'établir entre le ruthénium et l'osmium un nouveau rapprochement. En effet, le ruthénium, à côté du ruthénonitrite normal de potassium correspondant à l'osmionitrite, possède lui aussi un ruthénonitrite basique de potassium, mais la formule de ce composé

$$Ru^2O(NO^2)^{12}K^8$$

n'a que des analogies lointaines avec celle qui paraît convenir à l'osmionitrite basique de baryum.

C'est à la présence de ce dernier sel qu'il faut surtout attribuer la couleur rouge orangé plus ou moins intense que prennent peu à peu sous l'influence de la chaleur les liqueurs contenant l'osmionitrite normal de baryum. Il n'est en effet aucun sel parmi tous ceux mentionnés dans cette note, même l'osmionitrite neutre de baryum et chlorure de potassium, qui puisse donner raison de cette couleur.

Le nouveau sel paraît susceptible de former comme l'osmionitrite neutre de baryum des produits d'addition avec les sels potassiques. Cette affirmation est appuyée sur l'existence d'une poudre jaune orangé que l'on voit souvent apparaître dans des liqueurs ne contenant primitivement que de l'osmionitrite normal de baryum et du chlorure de potassium, mais dont la couleur devenue rouge orangé à la suite de multiples chauffages atteste la présence d'une notable quantité d'osmionitrite basique. Cette poudre contient un atome de potassium pour un atome de baryum; des expériences ultérieures permettront bientôt sans doute d'élucider complètement sa constitution.

V. — De tout ce qui précède, deux conclusions, ce semble, sont à retenir.

D'abord, la multiplicité et l'extrême variété des combinaisons auxquelles se prête l'osmium; tous ceux qui ont étudié ce métal en ont été frappés (*Cf. Ann. de Chim. et Phys.*, janvier 1903) et nous venons de constater que, même dans une série bien déterminée, un sel, l'osmionitrite de baryum, qu'on aurait pu s'attendre à voir demeurer isolé, était susceptible d'une multitude de transformations. Une liqueur unique contenant simplement osmionitrite de potassium et chlorure de baryum, peut donner, suivant les conditions de température, un osmionitrite de baryum à trois hydrates différents, un osmionitrite baryto-potassique, un osmionitrite de baryum et chlorure de potassium, un osmionitrite basique de baryum capable sans doute de permettre la formation de produits d'addition, et diverses observations portent à croire que d'autres composés peuvent encore y prendre naissance.

Ensuite, le caractère spécial du baryum dont l'osmionitrite se transforme si aisément; aucun métal alcalin ni même alcalino-terreux ne se comporte comme lui. Et ce caractère particulier, le baryum le possède pour ainsi dire partout dans la chimie des métaux du platine; il donne souvent un nouveau représentant à des séries de sels complexes uniquement formées par ailleurs de composés alcalins; il forme encore, dans ces séries, des sels complexes mixtes, baryto-potassique, baryto-ammonique, etc.; il est susceptible enfin de fournir des produits d'addition analogues à ceux étudiés ci-dessus et dont on peut assurément rapprocher l'osmyloxalate anormal de baryum

$$OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2, 6H^2O$$

résultant de l'addition d'une molécule d'oxalate neutre de baryum à l'omyloxalate normal $OsO^2(C^2O^4)^2Ba$ (séance du 7 mars 1901). A tous ces titres, le baryum se distingue nettement du strontium et du calcium si rarement unis aux métaux précieux dans des sels complexes, et c'est autant comme composés du baryum que comme dérivés de l'osmium que les sels étudiés dans cette note méritent d'attirer l'attention.

Sur un alliage aluminothermique de fer et de platine;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Nous avons préparé un certain nombre d'alliages de fer et de platine en mettant l'oxyde de fer en présence du platine et en profitant, pour effectuer leur formation, de la température très élevée produite par la réduction de cet oxyde par l'aluminium.

Nous prenons, dans une de nos expériences, les proportions suivantes :

Oxyde noir de fer.	340	grammes.
Platine en poudre	30	—
Aluminium en poudre	90	—

Ces trois substances ont été préparées par nos soins dans le plus grand état de pureté. L'oxyde de fer était produit en prenant des clous de Suède qu'on attaquait par les acides, puis qu'on précipitait par l'ammoniaque après avoir éliminé soigneusement toutes les impuretés, le carbone, le silicium et le manganèse notamment. Le platine provenait de la calcination du chloroplatinate d'ammonium chimiquement pur, préparé spécialement. Enfin l'aluminium était amené à l'état de limaille fine dans notre laboratoire après qu'on s'était assuré de l'absence des impuretés qui l'accompagnent parfois : cuivre, silicium, fer, etc.

Les deux derniers corps sont mélangés très intimement, puis additionnés à l'oxyde de fer calciné, encore chaud. La réaction est effectuée dans un creuset en magnésie fortement comprimée, extérieurement maintenu par une carcasse en fer. La réaction s'accomplit avec grand dégagement de chaleur, sans entraîner de projections, et la totalité de la masse entre complètement en fusion.

Après refroidissement, on trouve dans le fond du creuset un culot formé de deux parties : l'une est infiltrée dans la magnésie, l'autre constitue un lingot bien propre : une mince couche de scorie les

sépare. Nos investigations portent sur ce dernier, dont le poids est de 70 grammes.

C'est une matière franchement métallique, se laissant casser à l'aide du marteau; sa structure paraît grenue et cristalline et rappelle celle de certaines fontes blanches. Au moyen de la lime, on en détache quelques fragments et on les soumet à l'analyse; on y trouve :

Fer	81,75	p. 100
Platine	18,20	—
	99,95	

Un premier essai est effectué sur ce culot brut. On en prélève 5gr 92, à l'aide de la lime, et on les soumet à l'action de l'acide chlorhydrique commercial à 5 p. 100. Une vive attaque se déclare, dès la température ordinaire; comme elle se ralentit au bout d'une heure, on chauffe en ajoutant quelques gouttes de ce même acide; enfin on termine l'action en faisant bouillir, quelques minutes, avec l'acide plus concentré. De temps en temps, on regardait s'il passait du platine dans la liqueur en en prélevant quelques gouttes et en les traitant par l'hydrogène sulfuré. A aucun moment, il ne s'est dissous de platine, même après ébullition avec de l'acide chlorhydrique suffisamment concentré. Le résidu de l'attaque est filtré et successivement lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séché à une douce chaleur (1).

Ce premier résidu constitue une substance à aspect métallique, terne, susceptible de s'écraser par le pilon en prenant la forme de lames. Il est composé de :

Fer	12,80	p. 100
Platine	87,15	—
	99,95	

Un deuxième essai est effectué sur ce premier résidu. On en prend 0gr 8058 que l'on pulvérise finement et que l'on fait bouillir, deux heures durant, dans l'acide chlorhydrique concentré. Ensuite on filtre, on lave etc., comme précédemment. On obtient une liqueur d'attaque

(1) Le résidu en séchant est devenu spontanément incandescent et a mis le feu au papier du filtre.

fortement colorée en jaune, dans laquelle une analyse rapide révèle environ 43 p. 100 de fer et 56 p. 100 de platine et un résidu formé de :

Fer	6,68	p. 100
Platine.	93,03	—
	99,71	

Enfin 0gr 426 de ce second résidu sont mis en digestion, dans l'acide chlorhydrique concentré pendant plusieurs jours, à une douce chaleur, puis maintenus à l'ébullition, dans ce même agent, pendant quelques heures. On lave et sèche le résidu comme précédemment. L'analyse de ce troisième résidu donne :

Fer	6,27	p. 100
Platine.	93,67	—
	99,94	

Si l'on rapproche les chiffres des deux dernières analyses on voit que l'acide chlorhydrique concentré, à l'ébullition, n'a pas sensiblement attaqué le produit.

Bref, par voie aluminothermique, nous avons obtenu trois sortes d'alliages, FePt se différenciant par l'action de l'acide chlorhydrique : 1° l'alliage à 18,20 p. 100, partiellement attaquable par l'acide chlorhydrique étendu, sans dissolution de platine; 2° l'alliage à 87,15 p. 100, partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, avec dissolution de platine; ce qui montrerait que le platine s'y trouve à l'état combiné; 3° enfin l'alliage à 93,67 p. 100, absolument insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il ne paraît pas inutile de remarquer que le composé défini $FePt^4$ serait constitué par :

Fer	6,70	p. 100
Platine.	93,30	—
	100,00	

Chiffres très voisins des précédents.

Étude sur les alliages de fer et d'aluminium;

Par M. Em. VIGOUROUX.

—

Nous avons préparé un certain nombre d'alliages de fer et d'aluminium, afin d'en séparer les composés définis formés signalés par différents auteurs. Nous ferons connaître aujourd'hui les premiers résultats des recherches que nous avons effectuées sur des alliages à teneurs variables.

1er essai. — Nous prenons :

Oxyde rouge de fer.	300	grammes.
Aluminium en poudre	100	—
Aluminium fondu	400	—

Nous n'insisterons pas sur le mode opératoire utilisé par nous pour partir de matières premières absolument pures; nous ferons connaître, une fois pour toutes, les précautions que nous avons prises. Nous utilisons un creuset en magnésie comprimée, à parois épaisses, muni d'une carcasse extérieure en tôle et nous l'introduisons dans un creuset en terre pour le soutenir. 400 grammes d'aluminium en morceaux sont introduits dans le récipient intérieur et le tout porté au four Perrot, à la température du rouge. L'aluminium fond, puis s'échauffe fortement, et lorsqu'il a pris la température du four, nous le posons sur une plaque en tôle et, sur cet aluminium fondu, nous versons une partie du mélange oxyde de fer et aluminium bien sec. La réaction est amorcée avec la poudre aluminium bioxyde de baryum ; elle se réalise aisément avec grand dégagement de chaleur et, peu à peu, on ajoute le reste du mélange. Finalement on reporte le tout au four Perrot, encore rouge, et l'on abandonne au refroidissement lent.

Le produit obtenu est constitué par un magnifique culot, pesant 505 grammes, formé d'un seul bloc (quelques grains métalliques sont encore disséminés dans la scorie). Il est blanc gris, très cassant, brillant, un peu spongieux. Au bout de quelques jours, il s'effrite, et si on vient à le toucher, il tombe en poussière bien qu'il ne paraisse pas avoir subi d'oxydation.

L'analyse donne, comme moyenne de deux essais du fer à l'aide du permanganate, le chiffre 40,13 p. 100; et en séparant le fer par l'acétate de sodium, on trouve :

Fer.	39,47 p. 100
Aluminium	60,64 —
	100,11

L'acide chlorhydrique commercial étendu à 15 p. 100, le dissout complètement à froid lorsqu'il est pulvérisé; cette action est très lente toutefois. La soude à 5 p. 100 attaque vivement à froid l'alliage brut réduit en poudre; lorsque l'action s'arrête, on peut la faire reprendre en remuant les grains à l'aide du pilon. On s'arrête alors et l'on sépare ce qui n'a pas été attaqué; en l'agitant avec de l'acide azotique concentré on fait apparaître des grains parfaitement brillants et, après lavage à l'eau et dessiccation, on obtient une jolie poudre cristalline, gris d'acier, très brillante. Deux dosages au permanganate effectués sur cet échantillon ont donné, comme teneur en fer, le premier, 40,91 p. 100; le second, 40,75 p. 100. Le calcul montre que pour le corps $FeAl^3$, on aurait :

Fer.	40,88 p. 100
Aluminium	59,12 —
	100,00

Remarquons en outre que le culot brut a une teneur en fer très voisine de ces chiffres.

2ᵉ *essai*. — Les substances mises en œuvre sont :

Oxyde rouge de fer.	300 grammes.
Aluminium limaille.	180 —

Réaction très vive; mais le creuset en magnésie s'étant brisé dans le haut, il n'a pas été possible d'introduire la totalité du mélange. On a retiré du creuset un petit culot bien fondu, pesant 85 grammes; il se casse difficilement; sa cassure paraît cristalline. Deux analyses du fer, effectuées par le permanganate, ont donné: la première, 82,39 p. 100; la seconde, 81,92 p. 100.

L'acide chlorhydrique à 20 p. 100, à une douce chaleur, l'attaque, sans qu'il paraisse y avoir de point d'arrêt, et au bout d'un certain temps, la dissolution est complète. Environ 2 grammes, finement pulvérisés, ont été traités par cet agent; au bout de deux jours, il en restait 0,371 grammes qui ont été mis en analyse avec le permanganate. Une première opération a fourni: fer, 81,50 et une seconde, fer, 80,75.

Notons: 1° que la composition de l'alliage est restée à peu près constante, après cette attaque; 2° que cette composition est voisine de celle du composé Fe^2Al qui exigerait :

Fer.	80,59	p. 100.
Aluminium	19,41	—
	100,00	

3° essai. — La première expérience fournissant un alliage répondant assez exactement à la formule $FeAl^3$, nous avons cherché à le dissoudre dans un grand excès d'aluminium, pour voir s'il ne se formerait pas de composé défini plus riche en aluminium.

A cet effet, 100 grammes d'aluminium ont été fondus dans un creuset en terre brasqué à la magnésie, puis ont été additionnés de 100 grammes du premier alliage en trois morceaux. Le creuset ayant été refermé, on l'a abandonné au rouge environ une demi-heure, puis, avec une tige de fer, la masse en fusion ayant été brassée, on a continué à chauffer un quart d'heure et finalement éteint et laissé refroidir lentement.

Le culot métallique retiré du creuset est mal séparé d'avec la scorie, les deux substances liquides paraissant présenter des densités assez voisines. On le concasse et on trouve, à son intérieur, un enchevêtrement d'aiguilles gris d'acier, très longues et très brillantes, empâtées de scorie. On a pu détacher plusieurs fragments métalliques exempts d'impuretés, et l'analyse y a révélé une proportion de fer voisine de 16,6 p. 100.

En abandonnant cet alliage cristallin à 16,6 p. 100 de fer à l'action lente de l'acide chlorhydrique très étendu (à 5 p. 100 environ) et froid, on sépare de longues et belles aiguilles, dans lesquelles la proportion de fer s'est élevée à 39,15 p. 100. Ce qui donne encore pour ses cristaux la formule $FeAl^3$.

4e essai. — Nous avons voulu préparer directement un culot très-riche en aluminium et capable de fournir le composé défini $FeAl^3$. Nous prenons :

Oxyde de fer.	300 grammes.
Aluminium limaille.	80 —
Aluminium fondu.	600 —

L'opération est conduite d'après les données antérieures ; le refroidissement a lieu au four Perrot.

Le produit est constitué par un culot très volumineux, à l'intérieur duquel se trouvent de magnifiques aiguilles gris d'acier. Par endroits, des inclusions de scorie qui altèrent le culot, mais à travers une fente du creuset s'était infiltrée, entre la magnésie et la paroi de tôle, une coulée d'environ dix grammes d'alliage pur. Nous avons analysé ce dernier, il renfermait une moyenne de 15,10 p. 100 de fer ; ensuite nous l'avons traité par l'acide chlorhydrique froid à 10 p. 100 : il s'en est détaché de petits cristaux bien nets renfermant 40,51 p. 100 de fer. Les fragments souillés de scorie ont été de même soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. Ils ont abandonné, en même temps que des grains de scorie, de nombreuses aiguilles cristallines, très volumineuses et très belles. On les a séparées à la pince et soumises à l'analyse ; leur teneur en fer correspondait à la formule $FeAl^3$.

Remarquons qu'au cours de ces attaques, du liquide a été souvent prélevé dans le but de s'assurer s'il contenait du fer. A cet effet, on en versait quelques centimètres cubes dans un tube à essai, puis, après addition de quelques gouttes d'acide azotique et ébullition (ce qui donnait une légère coloration jaune de perchlorure de fer), on versait de l'ammoniaque. On obtenait un précipité très blanc d'alumine, ne contenant que des traces de fer.

Conclusion. — 1° Le composé défini le plus riche en aluminium possible, d'après nos expériences, répond à la formule $FeAl^3$; 2° tout alliage fer aluminium plus riche en aluminium que ne le comporte cette formule, abandonne des cristaux de $FeAl^3$, lorsqu'on le traite à froid par l'acide chlorhydrique étendu.

Formation de siliciures par voie aluminothermique;

Par M. Em. VIGOUROUX.

Nous publions, depuis longtemps, les résultats obtenus dans la préparation des alliages d'après la méthode qui consiste à faire réagir l'aluminium en poudre sur un oxyde métallique additionné d'un autre oxyde ou même d'un élément également en poudre(1). Nous ferons connaître aujourd'hui la nature des corps que l'on obtient en réduisant par l'aluminium soit l'oxyde de manganèse, soit l'oxyde de fer mélangés de silice.

I. — Action de l'aluminium sur un mélange d'oxyde de manganèse et de silice.

1er essai. — Nous prenons :

Oxyde brun de manganèse	300 grammes.
Silice	120 —
Aluminium.	150 —

L'oxyde brun de manganèse était préparé par nous, dans le plus grand état de pureté; la silice provenait de l'action du chlorure de silicium sur l'eau ; elle avait été calcinée préalablement au four Perrot, à la température du rouge; enfin, l'aluminium, réduit en limaille dans notre laboratoire, ne contenait de fer et de cuivre qu'à l'état de très faibles traces.

Le mélange intime des trois poudres est mis à réagir dans un creuset de magnésie, au moyen d'une amorce de bioxyde de manga-

(1) Em. Vigouroux, Contribution à l'étude des alliages de fer et de molybdène (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques de Bordeaux*, 5 février 1903). Action de l'aluminium sur un mélange d'oxyde fer et d'oxyde de variadium (*Id.*, 1904), etc., etc.

nèse et d'aluminium fin. La réaction se réalise facilement avec production d'une forte chaleur; nous abandonnons le tout au refroidissement dans un four Perrot, préalablement chauffé à sa température maximum.

Après refroidissement, nous trouvons, dans le creuset, un culot à la partie inférieure pesant 120 grammes et deux petits nodules dans la scorie. Ils sont cassants, fragiles même et se réduisent aisément en poussière. Nous nous assurons au préalable qu'ils ne renferment pas d'aluminium; puis nous soumettons le culot brut à l'action de quelques réactifs, après l'avoir grossièrement fragmenté.

L'acide acétique en solution alcoolique, qui attaque si facilement le manganèse métallique, ne produit qu'une action insignifiante, même lorsqu'il est en solution concentrée. L'acide chlorhydrique commercial étendu à 10 p. 100 l'attaque lentement à une douce chaleur; l'acide azotique produit un effet comparable. Mais il n'est guère possible d'arriver à une action complète avec les acides, même en s'aidant de l'eau régale, par suite de la formation d'une certaine quantité de silice qui vient entraver le contact du liquide et de l'alliage.

Pour nous affranchir de cette silice, nous avons recommencé le traitement de plusieurs fragments par l'acide chlorhydrique commercial à 10 p. 100. Nous les avons abandonnés à l'action de cet agent pendant vingt-quatre heures, à une douce chaleur; ils se sont désagrégés peu à peu et ont abandonné de petits *grains cristallins*, lamellaires, métalliques, souillés de silice. En les projetant un instant dans l'acide fluorhydrique très étendu, la silice s'est dissoute d'abord, puis, en ajoutant beaucoup d'eau, l'attaque ultérieure des grains a été à peu près évitée. Ces derniers, après lavage à l'eau, à l'alcool, à l'éther et dessiccation, ont été soumis à l'analyse. Résultats :

	Culot brut.		Grains cristallins.
Manganèse. . .	79,27 p. 100.	Manganèse. . .	79,12 p. 100.
Silicium. . . .	19,62 —	Silicium. . . .	20,48 —
	98,89		99,60

Si l'on considère que pour Mn^2Si, il faut : Mn = 79,72 p. 100, et Si = 20,28 p. 100, on peut admettre que ce composé s'est formé directement, par voie aluminothermique.

2e *essai*. — Nous cherchons à augmenter la proportion de manganèse à incorporer dans le culot. Nous faisons réagir :

Oxyde brun de manganèse	300 grammes.
Silice.	80 —
Aluminium.	130 —

Nous opérons comme dans le cas précédent. La réaction s'effectue dans de bonnes conditions. Nous refroidissons le tout au four Perrot, comme précédemment.

Le creuset renferme un culot bien net et deux nodules; poids : 170 grammes. L'alliage paraît plus dur que le précédent, bien que moins fragile; on le pile aisément. Les réactifs l'attaquent de même que celui du premier essai, mais un peu plus vivement. Par l'acide chlorhydrique du commerce à 5 p. 100, nous avons isolé un *résidu métallique* dont l'analyse est indiquée ci-dessous :

Culot brut.		Résidu métallique.	
Manganèse. . .	84,70 p. 100.	Manganèse. . .	80,80 p. 100.
Silicium. . . .	15,25 —	Silicium. . . .	19,58 —
	99,95		100,38

L'alliage constitué par le résidu métallique répond encore, d'une façon approchée, à la formule du siliciure Mn^2Si.

Analyse. — Attaquer par les carbonates alcalins en fusion après porphyrisation; aciduler par l'acide chlorhydrique étendu; insolubiliser la silice vers 120°; reprendre par l'eau acidulée; filtrer (la silice est très blanche). — Dans la liqueur filtrée, précipiter le manganèse par le carbonate de sodium.

II. Action de l'aluminium sur un mélange d'oxyde de fer et de silice.

Nous prenons :

Oxyde rouge de fer	300 grammes.
Silice	63 —
Aluminium.	120 —

La silice et l'oxyde de fer très pur, séparément calcinés au préalable, sont pesés, mélangés, puis calcinés à nouveau; au mélange très chaud est ensuite ajouté l'aluminium en poudre. La réaction se réalise dans un creuset en terre nº 10, à l'aide d'une amorce au bioxyde de baryum. Elle se produit très facilement avec grand dégagement de chaleur. On obtient une masse parfaitement liquide qu'on met à refroidir lentement au four Perrot préalablement porté au rouge.

Après refroidissement, on trouve dans le creuset un culot bien fondu à la partie inférieure et deux petits nodules au-dessus (poids total : 200 grammes). La scorie est complètement fondue, vert clair, très dure, n'emprisonnant que quelques grains métalliques.

Le culot s'est facilement cassé en deux sous le choc du marteau : sa structure est lamellaire; au mortier d'abich, on peut le fragmenter grossièrement, mais pour le diviser finement il faut recourir à la lime. Il ne contient pas d'aluminium.

Nous prélevons 0 gr. 5 de limaille et la traitons par l'acide chlorhydrique commercial à 10 p. 100, à une douce chaleur. Au bout de 24 heures, l'attaque est complète; il reste dans la liqueur quelques flocons de silice. L'acide azotique produit le même effet. L'acide acétique, même assez concentré, l'attaque mal; dès les premières minutes, on constate une action, puis elle devient languissante et finalement elle cesse.

Un deuxième essai a été effectué avec :

Oxyde rouge de fer.	300	grammes.
Silice	120	—
Aluminium.	155	—

Les précautions de pureté de dessiccation et de mélange intime ont été les mêmes que précédemment. La réaction a été très vive.

Le culot, exempt d'aluminium, s'est formé au sein d'une masse pâteuse; il est cassant, très dur, à structure lamellaire; beaucoup de grains dans la scorie. Le mortier d'abich le réduit facilement en petits fragments lamellaires.

L'acide acétique, même concentré, n'agit que très peu de temps. L'acide chlorhydrique commercial à 10 p. 100 produit une attaque assez vive, à chaud; elle se ralentit ensuite et, pour l'activer, il est bon

d'ajouter le résidu. En alternant les attaques et la désagrégation mécanique, à l'aide du pilon, on tombe facilement sur un *résidu métallique* très dur, ne se pilant que très difficilement au mortier d'agate.

Nous avons soumis à l'analyse le culot brut et ce résidu métallique. A cet effet, nous les avons attaqués par l'eau régale; puis, après insolubilisation de la silice, reprise par l'eau acidulée, filtration (et vérification de la silice à l'aide de l'acide fluorhydrique), nous avons précipité le fer par l'ammoniaque. Résultats :

	Culot brut.		Résidu métallique.	
Fer	84,30 p. 100.	Fer	79,25 p. 100.	
Silicium	14,88 —	Silicium	19,92 —	
	99,18		99,17	

Le résidu métallique correspond donc à la formule du composé défini Fe^2Si.

Nous avons, de même, préparé des siliciures de nickel et de cobalt.

Préparation et propriétés des alliages de manganèse et de platine;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de manganèse et de platine ont été peu étudiés jusqu'ici et seulement au point de vue physique[1]. Je les ai préparés en réduisant par l'aluminium en poudre des mélanges d'oxyde de manganèse et de platine métallique. Le platine que j'ai employé avait été purifié au laboratoire même et exempt de tout métal étranger, fer, iridium, etc.

En variant les proportions j'ai obtenu deux alliages dont voici la composition :

	Alliage n° 1.	Alliage n° 2.
Manganèse	84,27	75,12
Platine	15,33	24,75
	99.60	99,87

Les culots formés sont bien fondus, sans soufflure et se détachent aisément de la scorie; ils sont peu altérables à l'air, malléables et

[1] C. Barus, Certain generic electrical relations of the alloys of platinum (*Sill american Journal of Science* [3.]. 36. 1888, p. 427).

susceptibles d'un beau poli, leur aspect rappelle alors celui du platine ou du fer.

Ces alliages, traités par les acides étendus, même l'acide acétique, s'attaquent énergiquement à froid, et il reste un résidu de platine retenant un peu de manganèse que l'on enlève par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré. On obtient dans ces conditions une poudre noire, légère et spongieuse, qui est du platine pur. Cette poudre lavée à l'eau, l'alcool et l'éther et séchée à l'étuve, devient incandescente et se contracte pour donner du platine lourd; ce phénomène est imputable à l'alcool et à l'éther; si l'on opère, en effet, un simple lavage à l'eau, il ne se produit pas.

Les alliages de platine et de manganèse sont donc constitués par une solution de métaux l'un dans l'autre, et il est facile de séparer tout le platine par un traitement convenable par les acides.

Constitution des alliages de cuivre et de manganèse;

Par M. G. ARRIVAUT.

Les alliages de cuivre et de manganèse n'ont guère été étudiés au point de vue chimique, en revanche certaines de leurs propriétés physiques, leur malléabilité en particulier, ont attiré depuis longtemps l'attention des métallurgistes et des ingénieurs.

En 1870, Valenciennes (1) et, en 1874, Terreil (2), indiquent un procédé de préparation en partant des chlorures; plus tard, Deshayes (3) et Manhès (4) signalent le rôle important que ces alliages jouent dans l'affinage du cuivre et dans la métallurgie en général. Ces derniers temps, des études plus complètes ont été entreprises, dues pour la plupart à des ingénieurs et faites surtout à un point de vue indus-

(1) VALENCIENNES, Note sur le cobalt et le manganèse et leurs alliages avec le cuivre (*C. R.*, p. 70, p. 607, 1870).

(2) TERREIL, Sur quelques propriétés et un mode de préparation des alliages du manganèse (*Bull. Soc. chim.*, [2], 21, p. 289, 1874).

(3) DESHAYES, Du rôle du manganèse dans l'industrie (*Bull. Soc. chim*, t. 36 p. 189).

(4) MANHÈS, Du rôle du manganèse dans l'affinage du cuivre (*Bull. Soc. d'encouragement*, p. 464, 1884).

triel [1] [2] [3]. Plus récemment, M. Lewis [4], de Birmingham, a préparé toute une série d'alliages purs de cuivre et de manganèse qu'il a étudiés par la métallographie ; il a aussi déterminé leurs points de fusion, leurs densités et la variation de leurs propriétés mécaniques avec leur composition ; mais il ne donne aucune indication sur leur constitution. Il m'a paru utile, ainsi que je l'ai déjà fait pour d'autres alliages de manganèse, de reprendre ces recherches et d'étudier en particulier l'action des acides sur ces alliages, qui peut donner des indications précises sur leur structure intime.

Les alliages qui ont servi à ces expériences, ont été préparés de deux façons différentes :

Les alliages riches en manganèse (plus de 50 p. 100) ont été formés par l'aluminothermie, en réduisant par l'aluminium en poudre des mélanges en proportions convenables d'oxyde de manganèse (Mn^3O^4) et d'oxyde cuivre (CuO). La réaction peut être amorcée par un mélange d'aluminium, soit avec du bioxyde de manganèse, soit avec de l'oxyde de cuivre. La chaleur dégagée est très grande ; aussi, dès que la proportion de l'oxyde de cuivre dans le mélange est un peu notable, y a-t-il des projections ; il y a avantage alors à remplacer une partie de cet oxyde par du métal. On peut ainsi à son gré régler la chaleur et la vitesse de la réaction.

Deux alliages ont été ainsi préparés en partant des proportions suivantes :

Alliage n° 1.		Alliage n° 2.	
Oxyde de manganèse. . .	300 gr.	Oxyde de manganèse. . .	300 gr.
Oxyde de cuivre (CuO). .	30 —	Oxyde de cuivre	30 —
Aluminium fin	90 —	Cuivre ppté	20 —
		Aluminium	90 —

On a obtenu des culots métalliques bien fondus, nettement séparés de la scorie et présentant la composition suivante :

	Alliage n° 1	Alliage n° 2.
Cuivre	15,65	25,85
Manganèse	84,27	74,17
	99,92	100.02

(1) Thurston, The materials of engeneering (Part. III, *Non ferrous metals and alloys*, New-York, 1884).

(2) K. Feussner, Neue Materialien für elektrische Messwiderstände. Beritcht üb. d. 94. Verhandl. d. Hautpvers, d. Intern. Electrotechn., Congr. Frankfurt a/M (1891), 2 Teil 94.

(3) Garrison et Lynvood, New alloys and their engeneering applications (*Journ. Frankl. Inst.*, 131, p. 434 ; 132, p. 54 et 111, 1891).

(4) E. Lewis, The alloys of copper and manganese (*Journal of the Society of chemical industry*, XXI, 1902, p. 842).

Les alliages plus riches en cuivre ont été obtenus par fusion des métaux mélangés. Le manganèse préparé d'avance par l'aluminothermie(1) était pulvérisé finement et mélangé à du cuivre pur obtenu par précipitation et réduit ensuite dans l'hydrogène. Le mélange des poudres était comprimé fortement dans un moule en acier et chauffé au four à réverbère dans une nacelle en magnésie contenue dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec. Les alliages formés offraient la composition suivante :

	Alliage n° 3.	Alliage n° 4.
Cuivre	34,23	47,28
Manganèse	65,61	52,73
	99,84	100,01

Propriétés. — Les alliages ainsi obtenus soit par réaction, soit par fusion, se présentent sous la forme de lingots bien fondus, homogènes et sans soufflures. Ce sont parmi les alliages de manganèse des rares qui soient malléables; ils se laissent aussi limer aisément, bien qu'un peu durs. Ils sont peu altérables à l'air et susceptibles d'un beau poli; les alliages 1, 2 et 3 sont blancs, le quatrième plus riche en cuivre tire un peu sur le jaune.

Les acides usuels, acide acétique, sulfurique, chlorhydrique, les attaquent avec énergie, surtout ceux riches en manganèse; les alliages 1 et 2, par exemple, sont attaqués à froid par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100; les autres exigent une concentration plus forte, mais si l'on opère avec précautions, le résultat est toujours le même, l'attaque cesse bientôt et le résidu est constitué par du cuivre à peu près pur, et ne retenant pas plus de 1 à 3 p. 100 de manganèse. Ces résultats sont particulièrement nets avec les alliages 1 et 2; si l'acide est suffisamment étendu (1 à 2 p. 100) et si l'on empêche toute élévation de température, il ne passe pas trace de cuivre dans la liqueur d'attaque. Avec les n° 3 et 4, plus riches en cuivre, il faut employer pour avoir une attaque sensible un acide plus concentré et opérer à chaud, aussi passe-t-il un peu de cuivre dans la liqueur d'attaque. Mais la composition du résidu est toujours la même; d'ailleurs, par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique à 25 p. 100 et en le triturant

(1) Voir Préparations et propriété des alliages de manganèse et d'antimoine. (*Comptes rendus* des séances de la Soc. sc. phys. et nat. de Bordeaux, 9 juin 1905).

dans un mortier avec de l'acide concentré, on arrive à le débarrasser des dernières traces de manganèse qu'il contient et on obtient finalement un résidu de cuivre pur.

Pour l'analyse, on dissout le corps dans l'acide chlorhydrique concentré avec quelques gouttes d'acide azotique, on sépare le cuivre à l'hydrogène sulfuré et dans la liqueur filtrée le manganèse est précipité par le carbonate de sodium.

Résumé et conclusions. — Dans ces alliages, le cuivre et le manganèse ne sont pas combinés, ils sont dissous l'un dans l'autre, et par un traitement ménagé aux acides étendus il est possible d'isoler le cuivre dans le résidu insoluble. Ces résultats sont d'ailleurs en concordance avec ceux obtenus par M. Lewis qui en examinant au microscope des surfaces polies de ces alliages n'a jamais observé de cristaux correspondant à une combinaison.

Action de l'oxygène sur le carbone amorphe. — Températures de formation de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone;

Par M. O. MANVILLE.

Dans l'étude du *carbone,* les chimistes se sont attachés surtout à produire soit des *dérivés,* soit des *synthèses*, soit enfin à *disserter* longuement sur la forme hypothétique de son atome, mais bien peu se sont occupés d'en étudier les propriétés physiques et chimiques. Avant d'exposer le résultat de nos recherches dans cette voie, nous avons cru qu'il serait intéressant pour le lecteur de connaître l'état actuel de la question.

L'historique de nos connaissances sur les propriétés physiques et chimiques du carbone est d'ailleurs très court; car, à part les généralités plutôt descriptives qu'on lit encore dans tous les traités de chimie, on ne trouve à peu près rien sur la question avant 1866. A cette époque, M. Berthelot (¹), dans une suite de mémoires où il étu-

(¹) Berthelot, *Les corps pyrogénés* (*Ann. de chimie et de physique*, 4ᵉ série, t. IX, p. 478 et suiv., 1866).

diait l'action de la chaleur sur les *carbures d'hydrogène*, fit connaître sa théorie des *corps pyrogénés* et émit sur l'état du carbone l'hypothèse suivante :

« Le charbon n'est pas comparable à un corps simple, mais il est au contraire assimilable à un carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène. Le carbone, dit-il, est en quelque sorte *un état limite* qui peut être à peine réalisé sous l'influence des températures élevées... »

En 1870, *M. Ditte* (1) montra que les différents *charbons* chauffés en tubes scellés avec une solution concentrée d'*acide iodique* sont attaqués à des températures différentes, faits constatés depuis par différents chimistes, lorsqu'on substitue à l'*acide iodique,* soit le *permanganate de potassium,* l'*acide chromique,* l'*acide azotique,* soit enfin un mélange d'*acide sulfurique* et de *bichromate de potassium.*

Des travaux de *Dragendorff* (2), *Gore* (3), *Winkler* (4), nous ne dirons qu'un mot, car ces chimistes n'ont eu en vue que la préparation du *carbone amorphe* au moyen de décompositions chimiques et ne se sont pas préoccupés d'en étudier les propriétés. La question en était là, lorsqu'aux environs de 1890 *M. Moissan* la reprit au point de vue de la mise en liberté du carbone; mais à l'encontre de ses devanciers, il concentra tous ses efforts sur les moyens de l'obtenir à une température aussi *basse* que possible et dans des réactions *extrêmement lentes.* Nous avons cru utile de rappeler en quelques mots les résultats auxquels il est parvenu.

Pour obtenir son carbone, *M. Moissan* s'adressa au *noir de fumée* obtenu par la décomposition pyrogénée de l'*huile de pétrole;* la température de formation de ce corps dans ces conditions, bien qu'irrégulière, a une valeur moyenne d'environ 700°; l'analyse brute de ce carbone donna :

Carbone	87,49 p. 100
Hydrogène	2,76 —

Porté dans le vide à la température du ramollissement du verre (800°).

(1) Ditte, *Recherche sur l'acide iodique* (Thèse), 1870.
(2) Dragendorff, *Chemische central Blatt,* p. 865, 20 nov. 1861.
(3) Gore, *Chemical News,* vol. L, p. 125 ; 1884.
(4) Winkler, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft,* t. XXIII, p. 2642 ; 1890.

il se dégagea de l'eau et des traces de carbures d'hydrogène ; l'analyse du résultat donna :

Carbone	93,21
Hydrogène.	1,04
Cendres	0,22

Traité par un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique et 16 grammes de bichromate de potassium, ce noir de fumée fut attaqué à 60° ; placé dans un courant d'oxygène, il s'enflamma à 371° ; calciné pendant *cinq minutes* à 910° et traité après refroidissement par le mélange acide sulfurique, bichromate de potassium, il ne fut plus attaqué qu'à 90°, et son point d'inflammation dans l'oxygène s'éleva à 440°.

Calciné à la même température pendant *trois heures*, l'attaque par le mélange chromique ne se produisit plus qu'à 95°, et le point d'inflammation dans l'oxygène qu'à 476°.

Enfin, calciné à la même température pendant *six heures*, l'attaque par le mélange chromique n'eut lieu qu'à 99°, et le point d'inflammation dans l'oxygène qu'à 506°.

De ces expériences, *M. Moissan* tira la conclusion suivante : « *Sous l'action de la chaleur, le carbone se polymérise, mais pour une température donnée, cette polymérisation n'est pas instantanée, elle se continue avec le temps.* »

Il restait à voir si la température de formation du carbone avait une influence sur les points de réaction. Pour cela, *M. Moissan* fit les expériences suivantes :

Le carbone amorphe obtenu par la combustion incomplète de l'*acétylène* donna comme composition :

Carbone.	92,71 p. 100
Hydrogène.	0,96 —
Cendres	0,12 —

C'est un carbone *moins hydrogéné* que le noir de fumée ; attaqué par le mélange chromique, le point de réaction s'éleva de 60° qu'il était pour le noir de fumée à 92°, et son point d'inflammation dans l'oxygène de 371° à 375°.

Pour le carbone amorphe provenant de l'*acétylène* et dont la composition était :

Carbone	92,61
Hydrogène	0,40
Cendres	7,51

carbone encore moins hydrogéné que le précédent, le point de réaction par le mélange chromique fut trouvé égal à 98°, et le point d'inflammation dans l'oxygène à 385°.

De ces expériences il semble résulter que la température de formation du carbone a une influence certaine sur le déplacement des points de réaction dont il peut être l'objet; mais il n'est pas impossible non plus de supposer que la pression à laquelle il a été formé n'ait pas aussi une influence, car dans la dernière expérience il ne faut pas oublier que le carbone a été obtenu par explosion déterminée au moyen d'une petite cartouche de fulminate de mercure.

La question en était là quand, au mois de décembre 1902, *M. Moissan* fit paraître une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences ayant pour titre : « *Sur la température d'inflammation et sur la combustion du carbone dans l'oxygène.* » Dans cette note, *M. Moissan,* après avoir distingué d'une manière très nette la *température de combustion* d'un corps de sa *température d'inflammation,* montrait que les différentes variétés du carbone (carbones amorphes, diamants, graphites) s'enflamment dans l'oxygène à des températures différentes, mais que dans tous les cas l'*inflammation* est précédée d'une *combustion lente* dont le point de réaction est toujours inférieur de 150 à 200° à celui du point d'*inflammation* ou *combustion vive.*

Ces faits mettaient en évidence, non seulement une propriété importante et commune aux différentes variétés du carbone, mais en outre leur allure d'apparence simple permettait de tracer les grandes lignes d'un programme réalisable comprenant l'étude des phénomènes de *combustion lente.*

On pouvait en effet se proposer d'étudier comment pouvait varier la *vitesse de réaction* avec la température; quelle influence la *pression* pouvait avoir sur le déplacement des points de réaction; quel rôle pouvait y jouer le *temps*. Enfin, aborder peut-être le grand problème de la destruction des matières organiques et voir si, outre l'action

microbienne, le phénomène ne serait pas dû simplement à une *oxydation lente*. C'est avec l'intention de remplir une des parties de ce vaste programme que, sur les conseils de M. Duhem, nous avons entrepris le travail qui est l'objet de cette note ; mais dès le début de nos recherches nous avons rencontré des difficultés inattendues qui devaient cependant être pour nous d'une grande fécondité et nous conduire à des idées nouvelles.

Carbone amorphe. — Avant d'indiquer sur quelle variété de carbone ont porté nos expériences, nous tenons à rappeler que le *carbone pur* n'existant pas, nous appellerons *carbone graphite*, tout *charbon* que le mélange oxydant *chlorate de potassium* et *acide azotique fumant* pris dans les conditions de *Brodie* transforme d'après *M. Berthelot* en une substance *insoluble* dans tous les dissolvants dite *oxyde graphitique* ($C^{11}H^{4}O^{5}$) qui, à 250°, déflagre et donne *l'acide pyrographitique* ($C^{22}H^{2}O^{4}$) ; *carbone diamant*, tout *charbon* qui n'est pas attaqué par le mélange de *Brodie; carbone amorphe*, tout *charbon* que le mélange oxydant convertit en *acides humiques* solubles dans l'eau et lui communiquant une coloration brune.

Ceci rappelé, nous avons pris comme carbone amorphe du *fusain du commerce*. C'est un carbone obtenu à une température assez basse (400°) dont la teneur en carbone est égale à 87 p. 100 et qui laisse 1 p. 100 de cendres. Ce fusain a été réduit en poudre fine, puis soumis à l'action du vide pendant plusieurs heures. L'analyse du mélange gazeux obtenu semblait indiquer que ce charbon ainsi préparé ne possédait plus aucun gaz occlus, mais l'expérience nous a montré que ce traitement n'était pas suffisant et qu'il était nécessaire, si l'on voulait débarrasser cette poudre des gaz qu'elle aurait encore pu garder, de combiner l'action du vide et de la chaleur. En effet, si après avoir fait le vide dans l'appareil où il se trouve, on le chauffe lentement, on voit le manomètre de la trompe rester stationnaire ou même indiquer qu'un vide plus parfait se produit ; puis tout à coup et à une *température donnée, la même pour le même charbon* pris dans les mêmes conditions, on voit le niveau du mercure baisser lentement de plusieurs centimètres, rester stationnaire, puis remonter et indiquer de nouveau le vide limite que peut atteindre la trompe. Dans la préparation des carbones amorphes qui possèdent comme on sait un grand pouvoir absorbant, cette expérience est capitale, car elle permet de

s'assurer du dégagement complet des gaz occlus et de savoir en outre à quelle température les charbons doivent être portés pour qu'il ait lieu.

Dans nos expériences sur le fusain, le dégagement gazeux a eu lieu à 165° et le mouvement ascendant du manomètre indiquait qu'il était terminé à 250°. Pendant le refroidissement du charbon, la trompe a fait un vide continuel et il est resté dans le vide jusqu'au moment de l'expérience.

COMBINAISON DE L'OXYGÈNE ET DU CARBONE. — Quand on ouvre un traité de chimie et qu'on se porte au chapitre du carbone, on lit en général au paragraphe « Combinaison de l'oxygène et du carbone », la phrase suivante :

« Le carbone forme avec l'oxygène deux combinaisons :

— L'oxyde de carbone CO.

— L'anhydride carbonique CO^2. »

Ces combinaisons peuvent d'ailleurs être obtenues toutes les deux par l'union directe des éléments; puis les auteurs passent aux différents modes de préparation de ces deux gaz et à la description de leurs propriétés physiques et chimiques; mais dans aucun traité on ne trouve la température de formation de ces deux gaz. On lit bien, par exemple, que l'acide carbonique, en présence du charbon à la température du rouge (?), se réduit en *oxyde de carbone* dont le volume est double de celui du gaz carbonique employé, mais c'est tout.

Dans sa note aux *C. R.* de l'Acad. des Sciences du 1er décembre 1902, *M. Moissan* donnait pour la première fois *une température* de formation de l'*anhydride carbonique* obtenu par combinaison directe du carbone et de l'oxygène et ajoutait que dans la réaction il s'était formé en outre des traces d'*oxyde de carbone;* mais il faut noter que dans son expérience, qui avait porté sur de la *braise* de boulanger, ce charbon avait été soumis à une alternative de *chauffes* et de *refroidissements* variant entre 20° et 400° et que, comme nous le verrons dans une prochaine note, cette série de manipulations avait modifié *l'état* de son carbone et par suite déplacé ses points de réaction. Pensant que le temps devait intervenir dans la réaction de l'oxygène sur le carbone, *M. Moissan* avait complété son expérience en mettant un charbon identique au précédent et identiquement préparé dans des tubes de verre scellés en présence de l'oxygène; ces tubes furent portés à des températures différentes pendant des temps différents, et l'ana-

lyse des gaz qu'ils contenaient montra qu'à 100° et après 140 heures de chauffe, il y avait formation d'*anhydride carbonique* et que cet *anhydride carbonique* était accompagné d'*oxyde de carbone* dès que sa proportion dans le mélange gazeux atteignait 2 à 3 p. 100. *M. Moissan* ajoutait : « Ce dernier composé semble bien se produire par *combustion lente,* car, à 200°, après 72 heures de contact avec l'acide carbonique, notre braise n'a pas fourni trace d'oxyde de carbone. »

Nous ne pouvons pas ici entrer dans la réfutation des expériences de *M. Moissan;* cette réfutation ne pouvant être faite qu'au moyen d'expériences mettant en évidence des faits ignorés jusqu'à présent et dont l'objet fera le sujet d'une note spéciale ayant pour titre : « *Modifications d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de la température;* » mais ce que nous pouvons dire, c'est que la question de la formation d'oxyde de carbone à une température extrêmement basse était à trancher. Jusqu'à présent on avait toujours cru que l'*oxyde de carbone* ne pouvait se former par action directe de l'oxygène sur le carbone qu'à une température élevée (environ 800°) et dans le cas seulement où l'oxygène n'était pas en quantité suffisante.

Dans les expériences que nous avons entreprises à ce sujet nous avons pu mettre en évidence d'une façon très nette : 1° la formation de l'*anhydride carbonique* à une température bien inférieure à 100°; 2° la formation de l'*oxyde de carbone* à une température voisine de 150°. Pour cela, sur du fusain en poudre fine préparé comme nous l'avons indiqué, nous avons fait passer un courant d'oxygène pur avec une vitesse suffisamment lente pour lui permettre d'entrer en combinaison avec le carbone (1 litre par heure); puis nous avons fait passer le mélange gazeux de la réaction dans une série de petits barboteurs contenant de très petites quantités de liquides révélateurs. Ce courant gazeux passait d'abord dans une première série de barboteurs à *eau de baryte* pour mettre en évidence le passage de l'*anhydride carbonique;* puis utilisant la réaction de *M. Armand Gautier*, nous avons fait suivre la première série de barboteurs d'un tube eu U contenant de l'*acide iodique anhydre* porté à une température voisine de 85°. Ce tube était suivi d'un barboteur à *chloroforme* et d'une nouvelle série de barboteurs à eau de baryte. Dans ces conditions, le courant gazeux qui sortait de l'appareil après réaction, abandonnait son gaz carbonique dans le premier barboteur sous forme de *carbonate de baryte,* puis passait sur l'*acide iodique*, et dans le cas où il contenait de l'*oxyde de carbone*, ce dernier s'emparait de l'oxygène de l'*acide iodique*,

entraînait avec lui les vapeurs d'iode mises en liberté, vapeurs qui en se condensant dans le barboteur à chloroforme *le coloraient en rose;* quant à l'*oxyde de carbone* transformé en *acide carbonique*, il était retenu par le barboteur à eau de baryte suivant sous forme de *carbonate de baryte*. Les nombreuses expériences que nous avons faites à ce sujet nous permettent d'énoncer les résultats suivants:

Si l'on fait passer un courant d'oxygène pur et sec sur du fusain en poudre débarrassé de tous les gaz qu'il peut avoir par occlusion, avec une vitesse moyenne de un litre à l'heure et si on élève la température de ce carbone amorphe :

1° Il se forme de l'*anhydride carbonique* et de l'*oxyde de carbone*.

2° La température de formation de l'*anhydride carbonique* est voisine de 85°; celle de l'*oxyde de carbone* est voisine de 140°.

3° Ces températures de réaction peuvent varier *avec la nature du carbone, avec son état, avec la grosseur des grains de la poudre employée, mais sont indépendantes de la surface offerte à la réaction, à condition toutefois que le courant gazeux ait une vitesse suffisante pour que la réaction ait le temps de s'accomplir*.

4° Si, une fois les points de réaction obtenus, on continue à élever la température du carbone, les conditions expérimentales restant les mêmes, on constate que l'*anhydride carbonique* et l'*oxyde de carbone* continuent à se former, que la quantité formée pour chacun d'eux augmente avec la température, mais que l'*anhydride carbonique* se forme toujours en plus grande quantité que l'*oxyde de carbone*.

5° La température d'*inflammation* du *carbone amorphe* dans l'oxygène, correspondant à une *combustion vive*, est toujours précédée d'une température de *combustion*, correspondant à une *combustion lente;* cette température d'inflammation, que nous n'avons pas pu atteindre dans nos dernières expériences, varie avec la *nature du carbone*, avec son *état physique*, mais est indépendant de la *masse employée*. L'*état chimique* mis à part, elle varie surtout avec son *état physique*. Nous avons en effet obtenu en faisant varier la grosseur du grain du même fusain qui a servi à nos expériences fondamentales, une température d'inflammation voisine de 349°, tandis que dans nos dernières expériences où nous avions employé une poudre plus fine, nous n'avons pas pu atteindre l'inflammation qui doit être supérieure à 360°, température que nous n'avons pas pu dépasser, le *bain d'huile de lin* que nous employions dans nos expériences se décomposant à cette température. Il ressort de là que la *température d'inflammation* d'un corps dans

l'oxygène doit être distinguée de sa *température de combustion* et qu'entre ces deux températures il peut y avoir un écart notable ayant atteint dans nos expériences une valeur de 250° au minimum.

Modifications d'état éprouvées par le carbone amorphe sous l'influence d'oscillations de température;

Par M. O. MANVILLE.

Dans une note précédente, nous n'avons pas pu insister sur l'influence que pouvaient avoir eue sur le carbone amorphe de *M. Moissan* les alternatives de chauffes et de refroidissements qu'il lui avait fait subir dans le but de le préparer, et nous nous sommes contenté de faire remarquer que dans les conditions où il avait opéré, les points de réaction qu'il avait indiqués devaient être un peu trop élevés. Nous revenons aujourd'hui sur cette question, car, comme nous l'avons dit, la réfutation de ces expériences ne peut être basée que sur des expériences nouvelles, mettant en évidence des faits nouveaux, capables d'appuyer notre manière de voir de preuves sérieuses.

Ayant pris du fusain dans les mêmes conditions d'état physique et chimique que celui qui a servi aux expériences mentionnées dans la note précédente et l'ayant préparé conformément aux indications qu'elle contient, nous l'avons soumis à l'action de l'oxygène et porté pendant un intervalle *de trois heures* de la température 20° à la température 360°; le dispositif expérimental étant le même que celui des expériences précédentes, nous avons constaté :

1° A 85° la formation de l'anhydride carbonique;

2° A 140° la formation de l'oxyde de carbone;

3° Que la quantité d'acide carbonique formé était bien supérieure à la quantité correspondante d'oxyde de carbone.

Enfin à 360°, nous avons arrêté le courant d'oxygène, fait le vide dans l'appareil, et recueilli les gaz composant le courant gazeux à cette température; puis nous avons laissé le charbon se refroidir dans le vide. Ceci fait, sans rien toucher au dispositif expérimental et en remplaçant simplement les liquides révélateurs des barboteurs, nous avons refait sur ce charbon une expérience absolument identique à la première; les résultats obtenus furent comme allure sensiblement les mêmes que dans l'expérience précédente, mais les tempé-

ratures de réaction de l'*anhydride carbonique* et de l'*oxyde de carbone* furent trouvées un peu supérieures à celles de la première. Faisant alors sur ce charbon les mêmes opérations que la première fois, c'est-à-dire faisant le vide à 360°, recueillant les gaz et le laissant refroidir dans le vide; puis répétant sur lui une expérience identique aux deux premières, nous avons constaté encore un déplacement des points de réaction de l'*anhydride carbonique* et de l'*oxyde de carbone*. Il était dès lors tout indiqué de continuer la série des expériences et de voir si ce déplacement des points de réaction se produirait indéfiniment. Les résultats de la première série d'expériences montrent qu'il n'en est pas ainsi, et *qu'il semble exister une température limite, caractéristique d'un état particulier atteint par le carbone, température à partir de laquelle le nombre d'oscillations de température prises entre les mêmes limites n'a plus aucune influence sur les points de réaction dont le carbone peut être l'objet, du moins dans ses combinaisons avec l'oxygène.*

Dans ce tableau nous avons indiqué, outre les points de réaction de l'*anhydride carbonique* et de l'*oxyde de carbone*, la proportion p. 100 de ces deux gaz dans le courant gazeux qui sort de l'appareil après réaction à 360°.

ANHYDRIDE CARBONIQUE		OXYDE DE CARBONE	
TEMPÉRATURE de réaction	PROPORTION pour cent de gaz carbonique recueilli	TEMPÉRATURE de réaction	PROPORTION pour cent d'oxyde de carbone recueilli
85°	32 p. 100	140°	8 p. 100
90	29 —	150	7 —
97	20 —	160	5 —
120	15 —	175	4 —
170	10 —	225	3 —
220	8 —	250	2 —
230	6 —	280	1 —
240	4 —	300	0,2 —
240	4 —	300	0,2 —
240	4 —	300	0,2 —
240	4 —	300	0,2 —

Ainsi après 44 heures correspondant à *11 chauffes et refroidissements alternatifs*, variant entre 20° et 360°, l'état du *carbone amorphe* employé dans nos expériences a varié d'une façon notable; nous constatons en

effet d'une part un déplacement de la température de formation de l'*anhydride carbonique* de 85° à 240° et un déplacement correspondant de la température de formation de l'oxyde de carbone de 140° à 300°. D'autre part, nous constatons une diminution croissante à 360° des proportions d'*anhydride carbonique* et d'*oxyde de carbone* et les choses ont l'air de se passer comme si le charbon était devenu de moins en moins attaquable par l'oxygène. Il serait devenu, comme on dit quelquefois, plus *dur* ou bien encore aurait subi un phénomène analogue à la trempe.

Pour s'assurer si ces idées avaient un sens et si les résultats obtenus ne tenaient pas à quelques conditions particulières réalisées dans l'appareil du fait des variations de température, du fait de la surface d'attaque, voire même de l'action continuelle du vide auquel il avait été soumis, nous avons pris ce charbon et l'avons porté dans le vide pendant 2 heures à une température voisine de 450°, c'est-à-dire supérieure environ de 100° à la température maximum à laquelle il avait été porté dans les expériences précédentes. Ceci fait et après l'avoir laissé refroidir lentement dans le vide, nous l'avons réparti sur une même surface et remis dans des conditions aussi identiques que possible à celles des expériences précédentes; puis nous avons répété sur lui une série d'expériences analogues à celles que nous lui avions fait subir dans la première série. Nous avons alors obtenu les résultats contenus dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURE DE FORMATION de l'anhydride carbonique	TEMPÉRATURE DE FORMATION de l'oxyde de carbone
110°	260°
120	280
150	295
160	300
170	305
200	310
230	310
240	310
242	310
243	310
243	310

Comparons alors les nombres de ce tableau à ceux du tableau précédent, nous constaterons que le fait d'avoir porté dans le vide notre charbon qui était censé avoir atteint un état limite, à une température supérieure à la température maximum à laquelle il avait été soumis, a eu pour effet de rabaisser à nouveau ses points de réaction, c'est-à-dire de remodifier son état; état qui, soumis à une nouvelle série d'oscillations de température, devait encore être modifié et tendre vers un nouvel état limite voisin du premier. Cette comparaison nous apprend en outre que les variations du déplacement des points de réaction dans cette deuxième série d'expériences ont été plus régulières et que les choses ont l'air de se passer comme si le charbon avait atteint un état plus homogène.

Au fait, si nous revenions à notre analogie avec la trempe, nous aurions fait sur notre charbon une opération analogue au *recuit* des métaux, opération que nous aurions fait suivre d'une série de trempes successives.

Poursuivant notre analogie, il était dès lors tout indiqué de faire sur notre charbon les expériences analogues à celles que l'on fait sur les métaux. Le 2e état limite étant atteint, nous avons à nouveau porté notre charbon dans le vide pendant 2 heures à la température de 450°; puis nous avons recommencé sur lui une nouvelle série d'expériences, en nous plaçant toujours dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats que nous avons obtenus sont contenus dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURE DE FORMATION de l'anhydride carbonique	TEMPÉRATURE DE FORMATION de l'oxyde de carbone
220°	300°
225	310
232	320
240	320
245	320
250	322
250	325
250	325

Si on compare les nombres de ce tableau à ceux des deux tableaux

précédents, on y retrouve les mêmes variations; il y a plus, on y remarque non seulement une variation de plus en plus régulière, mais encore l'existence de températures limites peu différentes, correspondant à des états limites d'un même charbon peu différents également. Il résulte donc de l'ensemble de ces *trente expériences :*

I. — *Qu'étant donné un carbone amorphe* (ce mot étant pris dans le sens bien défini que nous avons donné dans notre première note) *préparé d'une façon telle qu'il puisse être considéré comme étant dans un état physique et chimique bien déterminé, si on le porte dans un courant d'oxygène dont la vitesse est réglée de façon à permettre aux réactions d'avoir le temps de s'accomplir réellement, d'une température initiale* T_0 *à une température finale* T_1 *pour le laisser ensuite se refroidir dans le vide de cette température* T_1 *à la température* T_0, *et cela autant de fois qu'il sera possible, il se produira par combinaison directe de l'oxygène et du carbone : de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone dont les températures de formation au lieu d'être fixes varieront d'une façon notable et sembleront atteindre des températures limites indépendantes du temps et du nombre des oscillations de température auxquelles on soumettra ce charbon. Ces températures limites correspondant à un état limite vers lequel tend le carbone sous l'influence d'oscillations de température.*

II. — *Si, cet état limite étant atteint, on porte pendant un temps déterminé ce carbone dans le vide, de la température* T_0 *à une température* T_2 *supérieure à* T_1, *puis ensuite qu'on le laisse refroidir lentement dans le vide de la température* T_2 *à la température* T_0 *et qu'enfin on recommence sur lui une nouvelle série d'oscillations de température comprises entre les limites* T_0, T_1, *on constate :*

1° *Que par le fait de la perturbation,* T_0, T_2, *les points de réaction de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone se sont déplacés; ont repris des valeurs inférieures à celles auxquelles elles étaient parvenues avant la perturbation, mais supérieures toutefois aux valeurs initiales données dans la première expérience.*

2° *Que par suite d'une nouvelle série d'oscillations de la température un phénomène identique à celui de la première série a eu lieu; qu'à nouveau les points de réaction de ce nouvel état se sont déplacés pour atteindre de nouveaux points limites dont la valeur est un peu supérieure à celle obtenue dans la première série.*

III. — *Qu'une nouvelle perturbation de température identique à la précédente a encore modifié ce deuxième état limite atteint par le charbon, que les points de réactions de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone ont été ramenés de ce fait à des températures inférieures à la limite atteinte, mais toutefois supérieures à celles qui leur correspondaient dans la première perturbation.*

LES PHÉNOMÈNES ANALOGUES. — Enfin, pour terminer cette note, nous ferons remarquer que certaines réactions chimiques ont l'air d'avoir une très grande analogie avec les phénomènes que nous venons de mettre en évidence pour le *carbone*. Pour ne pas entrer dans de trop longs détails, nous nous contenterons de citer le cas de la préparation industrielle de l'oxygène par la *baryte caustique*. On sait que pour obtenir l'oxygène, par le procédé *Boussingault*, il faut chauffer à 600° de la baryte caustique dans un courant d'air ; à cette température la *baryte* se transforme en *bioxyde de baryum*, qui chauffé à 800° abandonne son oxygène et retourne à l'état d'*oxyde de baryum*. Théoriquement, la baryte est renouvelée et peut durer indéfiniment ; mais pratiquement, on sait que le procédé ne donne pas de très bons résultats et que la baryte ne revient pas à son état initial ; que, dans le procédé *Boussingault*, on est obligé de produire et de détruire le bioxyde de baryum à des températures différentes et qu'il en résulte une désagrégation rapide de la baryte ; que, dans le procédé *Brin*, on opère à *température constante*, mais qu'il faut alors faire varier la pression sous laquelle se décompose le bioxyde de baryum.

Il en est de même pour le procédé *Mallet :* quand du chlorure cuivreux est mis à l'état humide en présence de l'air atmosphérique, il en absorbe l'oxygène et passe à l'état d'*oxychlorure de cuivre* qui, chauffé au *rouge sombre*, abandonne son oxygène et repasse à l'état de chlorure cuivreux. Théoriquement, le procédé donne une préparation industrielle capable de fournir une quantité indéfinie d'oxygène ; mais pratiquement, le procédé est essentiellement limité.

Nous pourrions citer à l'appui de ces vues le cas des *oxydes métalliques*, le cas du *bore* et du *silicium* dont les états multiples paraissent avoir une grande analogie avec ceux du *carbone*, mais nous croyons qu'il serait peut-être téméraire d'empiéter sur un sujet dont l'étude est encore faite d'une façon trop incomplète pour en induire des généralisations hâtives et sans fondements sérieux.

Sur quelques composés organiques complexes du palladium;

Par M. H. LOISELEUR.

Dans une précédente communication faite à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (*Procès-verbaux des Séances de la Société physique de Bordeaux,* du 5 décembre 1905), j'ai montré avec quelle facilité il était possible d'obtenir, par l'action de l'ammoniaque sur le palladooxalate de potassium, l'oxalate de palladoammonium et l'oxalate de palladodiammonium. Il était probable, dès lors, que les amines, qui résultent de la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène de l'ammoniaque, se comporteraient de la même façon ; c'est ce que l'expérience est venu confirmer.

I. Oxalate de palladoammonium méthylammonium.

$$Pd[AzH^2(CH^3)]^2C^2O^4.$$

Préparation. — On ajoute, à une solution chaude et concentrée de palladooxalate de potassium, une solution aqueuse de méthylamine à 33 p. 100 dans la proportion de 2 molécules de méthylamine pour 1 molécule de palladooxalate. La liqueur prend une teinte jaune plus claire et laisse déposer, après évaporation à chaud et refroidissement, des cristaux jaunes. Les cristaux, vus au microscope, sont d'un jaune clair, rappelant par leur couleur les cristaux de soufre octaédrique; ils agissent sur la lumière polarisée.

Après une nouvelle concentration, l'eau mère laisse déposer, outre les cristaux précédents, des cristaux soyeux de palladooxalate de potassium. La réaction n'est donc pas complète dans ces conditions.

Analyse et propriétés. — L'analyse des cristaux jaunes montre qu'ils répondent à la formule

$$Pd[AzH^2(CH^3)]^2C^2O^4.$$

Peu solubles à froid, leur solubilité augmente avec la température. Ils se décomposent facilement sous l'action de la chaleur.

Exposés à l'action de la méthylamine gazeuse, ils deviennent complètement incolores et se tranforment en oxalate de palladodiammonium méthylammonium.

II. Oxalate de palladodiammonium méthylammonium.

$$Pd[AzH^2(CH^3)]^4C^2O^4, 2H^2O.$$

Préparation. — Cet oxalate s'obtient en traitant par un excès de méthylamine la solution d'oxalate de palladoammonium méthylammonium.

On peut aussi l'obtenir en versant directement un excès de la solution de méthylamine dans une solution concentrée et chaude de palladooxalate de potassium, mais il est alors moins pur, les cristaux se formant au sein d'une solution assez concentrée d'oxalate de potassium.

Analyse et propriétés. — Il se présente sous la forme de gros cristaux prismatiques incolores, striés longitudinalement. Les cristaux sont très solubles dans l'eau; leur solution est légèrement colorée en jaune.

L'analyse de ce corps montre qu'il répond à la formule

$$Pd[AzH^2(CH^3)]^4C^2O^4, 2H^2O.$$

III. Oxalate du palladoammonium éthylammonium.

$$Pd[AzH^2(C^2H^5)]^2C^2O^4.$$

Préparation. — Ce corps se prépare en versant une solution aqueuse d'éthylamine, à 33 p. 100, dans une solution concentrée et chaude de palladooxalate de potassium, dans la proportion de 2 molécules d'éthylamine pour 1 de palladooxalate. Par simple refroidissement, la liqueur laisse déposer de très petits cristaux jaunes, agissant sur la lumière polarisée. Après concentration par évaporation à chaud et addition de quelques gouttes d'éthylamine, on obtient, par refroidissement de l'eau mère, un mélange de cristaux d'oxalate de potassium et d'oxalate de palladoéthylammonium. Pour les séparer, il suffit de redissoudre à chaud et de laisser cristalliser par refroidissement; les cristaux jaunes se déposent au sein de la solution d'oxalate de potassium.

Analyse et propriétés. — L'analyse de ces cristaux montre qu'ils répondent à la formule

$$Pd[AzH^2(C^2H^5)]^2C^2O^4$$

et que, par conséquent, la réaction précédente peut se formuler :

$$Pd(C^2O^4)^2K^2 + 2[AzH^2(C^2H^5)] = Pd[AzH^2(C^2H^5)]^2C^2O^4 + C^2O^4K^2.$$

Comme ceux de méthylammonium, ils sont peu solubles à froid, davantage à chaud. La chaleur les décompose.

L'éthylamine gazeuse les décolore et les transforme en oxalate de palladodiammonium éthylammonium.

IV. Oxalate de palladodiammonium éthylammonium.

$$Pd[AzH^2(C^2H^5)]^4C^2O^4.$$

Préparation. — Ce sel peut s'obtenir tout d'abord en traitant directement une solution d'oxalate de potassium par un grand excès d'une solution aqueuse d'éthylamine à 33 p. 100. Par évaporation à chaud, poussée jusqu'à cristallisation de la majeure partie du liquide, on obtient des cristaux incolores qui, se formant au sein d'une solution concentrée d'oxalate de potassium, sont toujours impurs.

Pour les obtenir à l'état de pureté, il suffit d'ajouter un excès d'une solution aqueuse d'éthylamine à une solution d'oxalate de palladoéthylammonium. On doit toujours les préparer ainsi de préférence.

Analyse et propriétés. — Par évaporation de la solution, on obtient des cristaux parallélipipédiques incolores, agissant sur la lumière polarisée, très solubles dans l'eau et dont la solution, légèrement teintée de jaune, est à la longue le siège d'une dissociation en éthylamine et oxalate de palladoéthylammonium.

L'analyse montre qu'ils répondent à la formule

$$Pd[AzH^2(C^2H^5)]^4C^2O^4.$$

Sur la pénétration de la chaleur dans le bois;

Par MM. DEVAUX et BOUYGUES.

Le problème de la conservation des bois est un de ceux qui préoccupent à plus juste titre tous ceux qui emploient cette matière première

si précieuse, matière tendant à devenir de jour en jour plus rare et plus coûteuse, tandis que ses applications subissent au contraire une progression croissante.

Lorsque l'on examine les divers procédés employés pour conserver les bois, on reconnaît que l'empirisme a presque toujours guidé les inventeurs. Aucune étude scientifique systématiquement poursuivie n'a été faite dans l'ensemble de ce domaine. Les études fort importantes de Robert Hartig, Tubœuf, etc., sur l'attaque des bois par les champignons, sont faites surtout au point de vue botanique, la plupart des maladies décrites se rapportent à des arbres vivants. Il faut excepter cependant les études fort importantes sur le Merulius (1).

Aussi, dans l'état actuel de la science, on ne sait pas avec certitude si telle espèce de champignon qui existait dans le bois de l'arbre vivant continue à se développer dans le bois de cet arbre après sa mise en œuvre. Les indications que l'on trouve à ce sujet dans la bibliographie ne paraissent pas suffisamment fondées, de sorte que l'on ignore le plus souvent le moment de l'infection des bois et la nature réelle de cette infection.

Dans la lutte engagée pour la conservation des bois, il semble pourtant absolument indispensable d'avoir des notions précises sur ces données primordiales, desquelles doit dépendre la nature des opérations que l'on fera subir au bois en vue de sa conservation : stérilisation, injection d'antiseptiques variés, etc.

Cette question de l'approvisionnement et de la conservation des bois présente une importance particulièrement grave pour les grandes industries, telles que celles des chemins de fer, qui dépensent des sommes énormes, chaque année, pour le renouvellement des traverses. La question a paru d'une telle importance qu'elle a fait l'objet de trois rapports distincts au Congrès international des chemins de fer, qui a eu lieu cette année à Washington. Elle préoccupe à juste titre toutes les compagnies du monde, et la diversité des solutions qui lui ont été données, ainsi que les tâtonnements encore actuels de diverses compagnies, montrent d'une manière éclatante l'incertitude dans laquelle est plongée la grande industrie pour cette question particulière de la conservation des bois.

(1) Voy. le résumé de la question du *Merulius lacrymans*, donnée par Beauverie (*Annales de la Soc. Linnéenne de Lyon*, 1904). Voir aussi H. Devaux, *Les pseudo-racines du Merulius lacrymans* (*Proc. verb. de la Soc. Linnéenne de Bordeaux*, 1905).

Le haut personnel de l'Administration des chemins de fer de l'Etat français s'est vivement préoccupé de cette question et a pensé qu'il était nécessaire, pour la résoudre, de s'adresser à des personnes habituées aux recherches scientifiques.

L'Administration des chemins de fer de l'Etat entrait ainsi résolument dans la voie si féconde de la collaboration des hommes de science avec les praticiens (1). Elle a jugé qu'elle devait s'adresser de préférence à des botanistes, puisque la question est d'ordre botanique par ses deux côtés : comme substance attaquée d'une part et comme agent destructeur d'autre part. C'est ainsi que fut décidée la création d'une *Mission d'études relatives à la conservation des traverses de chemins de fer,* mission qui nous fut confiée. Ce sont les résultats de ces premières études que nous venons exposer.

Propagation de la chaleur dans le bois. — Nous nous sommes efforcés tout d'abord de sérier les questions, et l'une des premières que nous avons abordées est celle de la *pénétration de la chaleur dans les profondeurs du bois.* On sait en effet que la chaleur est le meilleur de tous les antiseptiques et il était permis de se demander si la *stérilisation* complète du bois ne se produit pas durant les opérations d'injection des traverses sous la seule influence de la chaleur. Dans plusieurs procédés d'injection, en effet, les bois sont soumis à un étuvage préalable à la vapeur (par exemple le bois de pin dans certains procédés d'injection appliqués sur divers réseaux français et étrangers). En outre, dans presque tous, le liquide antiseptique que l'on fait pénétrer dans le bois est porté au préalable à une température élevée. Nous avons donc examiné tout d'abord cette partie du problème. Nous l'avons divisée en deux parties :

1° Pénétration de la chaleur dans un cylindre de bois ;

2° Pénétration de la chaleur dans les traverses.

Du reste, la solution de ces questions n'intéresse pas seulement la stérilisation des traverses, elle touche aussi au rôle que peut avoir la

(1) Dans une étude récente de M. Francis Delaisi (*La Force Allemande*, publiée par la revue *Pages libres*), l'auteur étudie l'admirable essor économique et industriel de l'Allemagne ; il énumère les causes diverses de cet essor, et l'attribue à la poursuite systématique d'un programme dont la réalisation fut le chef-d'œuvre de l'Etat allemand. Le trait de génie dans ce chef-d'œuvre fut, dit-il, l'organisation de laboratoires qui ont bouleversé l'industrie.

chaleur dans l'injection elle-même; mais ceci fera l'objet de communications ultérieures.

I. — Pénétration de la chaleur dans un cylindre de bois (1).

MATÉRIAUX D'ÉTUDES. — Nous nous sommes adressés tout d'abord au bois de pin (*Pinus maritima*). Les cylindres que nous avons étudiés ont été prélevés dans deux traverses, l'une formée presque exclusivement d'aubier, l'autre formée presque exclusivement de cœur. Nous avons fait tailler dans l'une et l'autre, au tour et très soigneusement, des cylindres ayant les diamètres suivants en millimètres :

48 69 85 105 125

Tous les cylindres avaient la même longueur, 40 centimètres, et tous étaient percés d'une cavité cylindrique axile de 7 millimètres de diamètre sur 22 centimètres de profondeur, qui permettait de prendre la température centrale au moyen d'un thermomètre à longue tige.

CHAUFFAGE. — Nous avons d'abord fait des mesures en employant le chauffage à la vapeur à 100°. Chaque cylindre de bois était placé dans une enceinte cylindrique, fermée aux extrémités par d'épaisses plaques de liège. La vapeur arrivant dans cette enceinte produisait un échauffement uniquement latéral. En suivant, de minute en minute, la marche du thermomètre situé dans le centre du cylindre de bois, on avait la série des températures atteintes à chaque instant par l'axe de ce cylindre.

a. — CHAUFFAGE PAR LA VAPEUR A 100°.

Allure générale de la propagation de la chaleur dans un cylindre en bois. — L'aspect général des courbes est partout le même : elles ont la forme d'un S plus ou moins incliné. On peut diviser chaque courbe en trois parties. Au début et jusqu'à une température sensiblement uni-

(1) Divers auteurs ont étudié la conductibilité calorifique des bois. Citons, entre autres, GOPPERT, KNOBLAUCH, A. DE LA RIVE, DE CANDOLLE, et plus spécialement E. PÉCLET (*Nouveaux Documents relatifs au chauffage et à la ventilation*, Paris, 1853), et Georges FORBES (*Sur la conductibilité*, Proc. R. L. E., fév. 1873). Mais l'objet spécial de nos études actuelles nous a obligés à faire des recherches nouvelles, où l'application pratique était visée avant tout.

forme de 20 à 25°, l'échauffement est lent, mais il va en croissant. Il est rapide ensuite jusqu'aux environs de 80 à 90°; il devient de nouveau très lent à partir de ce niveau, la température de 100° mettant toujours un temps relativement considérable pour être atteinte. Pour les plus gros cylindres étudiés ici, nous n'avons même pas pu dépasser 98° après six heures de séjour dans la vapeur d'eau à 100°.

Entre les températures de 35 et 55° environ, les courbes se confondent sensiblement avec une ligne droite, quelle que soit la grosseur du cylindre. C'est cette région des courbes qui peut servir à établir la propagation comparée de la chaleur dans les cylindres de diamètres différents, *puisque cette propagation est alors à peu près proportionnelle au temps.*

Influence du diamètre. — Le tableau suivant, relatif aux cylindres d'aubier et de cœur, permet de voir quelle est l'influence du diamètre.

Tableau n° 1.

CYLINDRES D'AUBIER				CYLINDRES DE CŒUR			
D Diamètre	T Durée de l'échauffement	$\frac{T}{D}$	$\frac{T}{D^2}$	D Diamètre	T Durée de l'échauffement	$\frac{T}{D}$	$\frac{T}{D^2}$
4,8	4,3	0,9	0,18	4,8	5,1	1,06	0,22
6,9	6,7	0,9	0,14	6,9	9,0	1,30	0,19
8,5	11 »	1,2	0,15	8,5	14,9	1,75	0,20
10,5	18,4	1,7	0,17	10,5	26,9	2,56	0,24
12,5	26,4	2,1	0,16	12,5	30,4	2,43	0,25

On voit, par exemple, que, pour l'aubier, le cylindre le plus mince a mis 4,3 minutes pour s'échauffer de 25 à 55°, tandis que le plus gros cylindre a mis 26,4 minutes. Toutefois, le temps plus considérable nécessaire pour échauffer un gros cylindre n'est pas proportionnel au diamètre. Le quotient $\frac{T}{D}$ (3° colonne) varie en effet d'une manière continue de 0,9 à 2,1. Au contraire le quotient $\frac{T}{D^2}$ (4° colonne) varie très peu et d'une manière non systématique. Il faut en conclure que *la*

vitesse de pénétration de la chaleur au centre d'un morceau de bois ayant un diamètre de 5 à 12 centimètres est à peu près en raison inverse du carré du diamètre. Ce résultat mérite de nous arrêter. Fourier démontre, en effet, dans sa *Théorie analytique,* que la vitesse de propagation de la chaleur à travers un cylindre formé d'une substance solide, quelconque mais homogène, est proportionnelle à des valeurs comprises entre $\frac{1}{D}$ (petits diamètres) et $\frac{1}{D^2}$ (grands diamètres) (1).

Les cylindres que nous étudions ici se comporteraient donc comme le veut la théorie, et même on peut reconnaître qu'ils rentreraient dans la catégorie des cylindres dont le diamètre doit être considéré comme grand. Cette concordance, quoique seulement approchée, est remarquable. Car Fourier a établi sa théorie de la propagation de la chaleur en supposant un solide parfaitement homogène, tandis que le bois est une substance des plus hétérogènes, ou plutôt c'est un complexe de substances, structuré, imprégné d'eau et rempli de cavités aérifères. Ce complexe hétérogène se conduit pourtant comme s'il était homogène, et nul doute que dans des bois à structure bien uniforme la loi serait encore plus approchée!

Mais l'intérêt de ce résultat n'est pas seulement théorique ; en s'en tenant au point de vue purement pratique, on peut calculer la vitesse de propagation de la chaleur dans une pièce de bois d'épaisseur connue, et l'on sait d'avance que cette vitesse diminuera très vite avec le diamètre, puisqu'elle varie comme $\frac{1}{D^2}$. De sorte que nous pouvons affirmer, *a priori,* que la chaleur doit pénétrer difficilement à l'intérieur des grosses pièces de bois. Les observations faites sur les traverses ont en effet confirmé cette prévision, comme on le verra plus loin.

Quelques autres résultats de ces essais doivent aussi être notés.

Échauffement comparé du cœur et de l'aubier. — La propagation de la chaleur dans le bois de cœur n'est pas la même que dans l'aubier. L'étude de l'échauffement régulier entre 25 et 55° montre qu'en général le bois de cœur s'échauffe un peu moins vite que l'aubier. La différence s'accentue du reste au-dessus de 55°, de sorte que l'échauffement

(1) Fourier, *Théorie analytique de la chaleur* (Œuvres de Fourier, par G. Darboux, T. I, p. 357).

total du bois de cœur devient de plus en plus difficile à mesure que l'on considère une température plus élevée.

ENRICHISSEMENT EN EAU. — Durant l'étuvage à la vapeur, le bois augmente toujours de poids parce qu'il absorbe de l'eau. C'est l'inverse de ce qu'on croit généralement. C'est ainsi, par exemple, que l'on a trouvé les absorptions suivantes pour les cylindres d'aubier et de cœur.

Tableau n° 2.

DIAMÈTRE	DURÉE de l'étuvage	POIDS avant l'étuvage	POIDS après l'étuvage	GAIN en eau
	CYLINDRES D'AUBIER			
4,8	40min	413gr	467gr	54gr
6,9	50	860	943	83
8,5	104	1.093	1.283	190
10,5	148	2.000	2.185	185
12,5	203	2.895	3.130	235
	CYLINDRES DE CŒUR			
4,8	52min	390gr	401gr	11gr
6,9	81	775	792	17
8,5	114	1.140	1.186	46
10,5	270	2.215	2.286	71
12,5	303	2.746	2.856	110

Il résulte de l'inspection de ce tableau que :

1° Dans tous les cas il y a absorption d'eau et cette absorption est relativement plus forte pour les petits cylindres que pour les gros.

2° Elle est toujours plus forte pour l'aubier que pour le cœur.

THÉORIE DE L'ÉCHAUFFEMENT PAR LA VAPEUR. — Le fait qu'il y a absorption d'eau pendant l'échauffement du bois par la vapeur permet d'affirmer *a priori* que l'échauffement dans ces conditions est dû à deux causes simultanées :

1° Propagation par conductibilité purement thermique;

2° Condensation de la vapeur d'eau en eau liquide et propagation de cette eau, par diffusion (1) ou autrement, dans les profondeurs du bois. Nous verrons plus tard quelles sont les conséquences de ces faits.

Refroidissement. — La durée du refroidissement d'un cylindre de bois chauffé est toujours très supérieure à celle de l'échauffement. Ainsi, pour le gros cylindre d'aubier, il a fallu 33 minutes pour un échauffement de 35 à 70°, tandis qu'il a fallu 120 minutes pour le refroidissement de 70 à 35°.

b. — EMPLOI DE LA VAPEUR SURCHAUFFÉE.

La vapeur d'eau émise à la pression atmosphérique et à 100° est simplement saturante à cette température : rien d'étonnant qu'elle se condense sur toute paroi froide et que, par conséquent, le bois soumis à ce mode d'étuvage, loin de se dessécher, s'enrichisse en eau. Il y avait donc lieu d'étudier l'étuvage par la vapeur surchauffée et aussi par l'air sec.

Pour obtenir la surchauffe de la vapeur, nous avons fait passer celle-ci, émise à 100°, dans un bain chauffé entre 130 et 170°. Voici le résultat de ces nouveaux essais :

1° Malgré la surchauffe considérable de la vapeur, celle-ci se condense toujours sur et dans le bois, de sorte que celui-ci augmente de poids ; toutefois, l'augmentation est moins considérable que dans le cas de la vapeur simplement chauffée à 100°.

2° La température monte dans l'intérieur du morceau de bois avec une allure analogue à celle que nous avons observée dans le cas de la vapeur à 100°. Il est très difficile de dépasser la température de 100°, de telle sorte que, pendant fort longtemps, le cylindre de bois est entouré de vapeur surchauffée tout en gardant une température inférieure à 100°.

(1) Remarquons, en passant, que la diffusion des substances obéit aux mêmes lois que la propagation de la chaleur (Maxwell, Stefan, etc.). Ainsi s'explique le résultat trouvé plus haut : le facteur $\sqrt[2]{\text{diamètre}}$ étant commun aux deux modes de propagation se trouve nécessairement dans le résultat qui les totalise, c'est-à-dire dans la formule brute de la vitesse de pénétration de la chaleur dans le bois chauffé par la vapeur.

C. — ÉTUVAGE A L'AIR CHAUFFÉ.

Des essais ont été faits pour voir de quelle manière s'échauffe un cylindre de bois placé dans un air chauffé vers 140°. Voici les résultats de ces essais :

1° L'échauffement du bois est notablement moins rapide que par l'étuvage à la vapeur, quoique l'air soit beaucoup plus chaud que celle-ci. Ainsi, dans une expérience portant sur le petit cylindre d'aubier, la température a mis 24 minutes pour s'élever de 24 à 95°, tandis qu'elle n'avait mis que 15 minutes dans le cas de chauffage à la vapeur.

2° Aux approches de 100°, l'échauffement se ralentit d'une manière considérable, et il devient même tout à fait stationnaire. Ainsi, pour le petit cylindre d'aubier précédent, le thermomètre, situé dans l'axe, a marqué d'une manière à peu près constante 100°, pendant une heure. Il était cependant plongé dans un air brûlant, dont la température au début était de 148° et à la fin de 146°.

3° Ce palier d'échauffement est dû à ce que la chaleur qui arrive au bois est uniquement employée à évaporer l'eau. Des pesées précises l'ont montré avec évidence. Tant que le bois n'est pas à peu près sec, sa température reste stationnaire à 100° environ. Elle s'élève ensuite assez rapidement.

II. — Pénétration de la chaleur dans les traverses de chemins de fer.

Etant donnés les essais précédents, il y avait un grand intérêt à voir avec quelle vitesse la température s'élève pratiquement dans les opérations que l'on fait subir aux traverses de chemins de fer pour obtenir leur injection par les antiseptiques. On peut se demander, en particulier, si cette température sera suffisante pour tuer les germes de champignons qui existent déjà dans le bois avant l'injection (1).

Nous avons distingué, en faisant cette étude, l'échauffement qui se

(1) Voir à ce sujet, dans les Actes du Congrès international des chemins de fer, 7e session, Washington, 1905, question I A, l'important rapport de M. Hausser sur les *Traverses en bois : choix des essences et procédés de conservation*, p. 11 et 16.

produit sous l'influence de l'étuvage seul, de celui qui se produit sous l'influence d'une injection complète. Mais, pour l'exposé des résultats, cette distinction est inutile, car nous n'avons pas trouvé de différence sensible, si ce n'est celle que l'on pouvait attribuer aux différences de durée des opérations.

Prises des températures. — Pour faire les prises de température, on a employé soit des thermomètres à maxima, soit des thermomètres ordinaires. Leurs résultats ont été parfaitement concordants. Ces thermomètres sont plongés dans des cavités qui, dans la plupart des expériences, étaient creusées parallèlement aux fibres et à des distances de la surface variant entre 3 centimètres et 12 centimètres environ. Dans ce dernier cas la cavité était à peu près axile. Ces cavités avaient un diamètre à peine supérieur au diamètre des thermomètres. Tantôt la cavité a été percée avant le chauffage et tantôt après celui-ci. Dans tous les cas, les thermomètres que l'on plonge dans ces cavités continuent à monter pendant un temps qui peut aller jusqu'à 1 heure après que les morceaux de bois ont été retirés des cylindres à vapeur et laissés à l'air libre. Ce fait tient à la grande lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre de température des différentes couches de bois. Il est précieux au point de vue expérimental, puisqu'il permet de poursuivre l'étude de la marche de la température dans les profondeurs de la traverse après que son chauffage extérieur a complètement cessé.

a. — RÉSULTATS DU CHAUFFAGE PAR L'ÉTUVAGE SEUL.

Pénétration de la chaleur. — 1° Quand les traverses sont seulement soumises à un étuvage dans la vapeur émise par un générateur à 110° durant un temps qui varie de 30 minutes à 1 heure, l'échauffement du centre de la traverse est très faible. Voici, par exemple, les températures maxima atteintes au centre de six traverses, dans une expérience faite le 11 mars 1905, après une heure d'étuvage :

33°, 38°,5, 45°, 27°, 34°, 39°.

2° Pour les thermomètres situés moins profondément, la température est aussi très loin de s'élever d'une manière qui soit en rapport avec la durée du séjour dans la vapeur à 110°. Très souvent, à partir

de 4 à 5 centimètres de profondeur, seulement la température ne monte même pas à 50°.

3° La marche de la température à l'intérieur du bois présente du reste de grandes variations selon les traverses étudiées. Au centre de celles-ci, par exemple, elle varie de 27 à 48°. Elle paraît en particulier se propager moins vite dans le bois de cœur que dans l'aubier, comme nous l'avions reconnu plus haut.

4° En prolongeant l'étuvage à 110° pendant une heure et demie (expérience des 12 et 13 avril), nous avons constaté que la température centrale ne s'est élevée, en aucun cas, au delà de 44°, et souvent elle était beaucoup moindre.

Absorption d'eau par les traverses durant l'étuvage. — Comme dans nos expériences sur des cylindres de bois chauffés par la vapeur, nous avons constaté une absorption d'eau par les traverses soumises à l'étuvage. C'est ce que montre le tableau suivant :

Tableau n° 3.

	NOMBRE de traverses	POIDS avant l'étuvage	DURÉE de l'étuvage	POIDS après l'étuvage	GAIN en eau
Traverses vertes (non choisies au point de vue du cœur et de l'aubier)	36	4300kgr,5	60min	4345kgr,7	45kgr,8
Traverses sèches (non choisies au point de vue du cœur et de l'aubier)	36	3385 ,8	60	3433 ,6	47 ,8
Traverses riches en cœur.	35	3715 ,7	60	3759 ,5	43 ,8
Traverses riches en aubier	35	3603	60	3639 ,5	36 ,5

Il résulte de l'inspection de ce tableau que :

1° Dans tous les cas, l'étuvage des traverses produit une absorption d'eau, qu'elles soient vertes ou sèches, riches en aubier ou riches en cœur.

2° Cette absorption est toutefois peu considérable; elle ne représente que 1 à 2 kilogr. par traverse, tandis qu'elle était relativement plus forte pour les cylindres, à diamètre plus faible.

Corollaire. — L'augmentation de poids des traverses, quand l'étuvage est suivi d'injection par un liquide antiseptique, n'est donc pas due exclusivement à l'absorption de ce liquide ; une petite portion est représentée par de l'eau pure, absorbée au début de l'opération.

Marche de la température dans l'intérieur d'une traverse soumise à l'injection complète. — Les traverses de pin sont injectées à Saint-Mariens, dans les chantiers du réseau de l'Etat, par un mélange de créosote et de chlorure de zinc. Les traverses sont d'abord soumises à un étuvage de 30 à 50 minutes à 110°, puis à un vide de 60 millimètres durant 40 minutes et enfin on introduit dans les cylindres où elles sont placées le mélange de créosote et de chlorure de zinc préalablement porté à une température qui doit atteindre 80 à 90°. Une fois le liquide introduit, la pression est portée à 6 kilog. pendant 20 à 25 minutes. La durée totale des opérations varie entre 3 h. 1/2 et 4 heures.

Dans des injections qui eurent lieu les 12 et 13 avril, nous avons pris les températures maxima atteintes dans les profondeurs des traverses soumises à cette série d'opérations. Les unes avaient été choisies comme très riches en cœur, les autres, au contraire, comme très riches en aubier. Les températures maxima atteintes varièrent pour les premières (cœur) de 46 à 50°, pour les secondes (aubier) de 52 à 55°.

D'autres expériences ont confirmé ces résultats généraux ; de sorte que nous pouvons affirmer que dans les conditions ordinaires où l'on opère l'injection des traverses, la température monte rarement au delà de 60° et souvent se maintient bien au-dessous. Nous avons voulu savoir alors si, en prolongeant toutes les opérations beaucoup plus qu'on ne le fait dans la normale, on n'obtiendrait pas un échauffement plus considérable. Dans une expérience faite le 29 avril, l'étuvage à 110°, le vide à 60° et la compression à 6 kilogr. ont été maintenus individuellement pendant une heure entière. La durée totale des opérations a été de 4h 32m. Dans cette opération exceptionnelle, nous avons vu la température centrale monter jusqu'à 65° pour une traverse riche en cœur, et varier entre 65 et 70° pour trois traverses riches en aubier.

Le résultat de cette expérience, faite dans des conditions que l'on ne réalise pas d'ordinaire, nous permet d'affirmer que dans la pratique il est fort difficile d'obtenir dans l'intérieur des traverses une température dépassant 55 à 60°, le niveau 65 à 70° étant l'extrême maximum que nous ayons atteint.

CONCLUSIONS. — Dans l'injection des traverses en pin, par le procédé cité plus haut, la température atteinte à l'intérieur de la traverse n'est jamais très élevée même pour les parties peu profondes ; elle ne dépasse 60° que dans des conditions tout à fait exceptionnelles, que l'on ne réalise pas dans la pratique. Très souvent elle se maintient aux environs de 50°.

Ce fait étant établi, il entraîne des conséquences diverses que nous nous proposons d'étudier. L'une d'elles, parmi les plus graves, est celle qui concerne la stérilisation.

Celle-ci est très probable dans toutes les régions qui sont pénétrées par le liquide antiseptique, mais il en est d'autres, le cœur en particulier, où l'antiseptique n'arrive pas. La chaleur n'y pénétrant aussi que d'une manière insuffisante, on peut affirmer que la stérilisation de ces régions n'est pas assurée. S'il y existe des spores, ces spores ne seront certainement pas tuées. Mais les filaments mycéliens eux-mêmes, quoique plus délicats, résisteront très souvent dans ces régions infectées, parce que la température n'aura pu s'y élever assez haut.

TABLE DES MATIERES DES PROCES-VERBAUX

ANNÉE 1904-1905

Bordeaux. — Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 9-11.


Widener Library
3 2044 099 769 846